

## PHOTOVOLTAIC CELL

**Publication number:** WO9848433

**Publication date:** 1998-10-29

**Inventor:** BACH UDO (CH); GRAETZEL MICHAEL (CH); SALBECK JOSEF (DE); WEISSOERTEL FRANK (DE); LUPO DONALD (DE)

**Applicant:** HOECHST RES & TECH GMBH & CO (DE); BACH UDO (CH); GRAETZEL MICHAEL (CH); SALBECK JOSEF (DE); WEISSOERTEL FRANK (DE); LUPO DONALD (DE)

**Classification:**

- **International:** H01G9/00; H01G9/20; H01L31/04; H01L51/30; H01M14/00; H01G9/00; H01G9/20; H01L31/04; H01L51/05; H01M14/00; (IPC1-7): H01G9/20

- **European:** H01L51/00M6H2; H01L51/00M6; H01L51/00M6D; H01L51/00M6F; H01L51/00M6H; H01L51/00M6H4; H01L51/42D2

**Application number:** WO1998EP01558 19980318

**Priority number(s):** DE19971011713 19970320

**Also published as:**

EP0968507 (A1)  
US6335480 (B1)  
EP0968507 (A0)  
DE19711713 (A1)  
EP0968507 (B1)

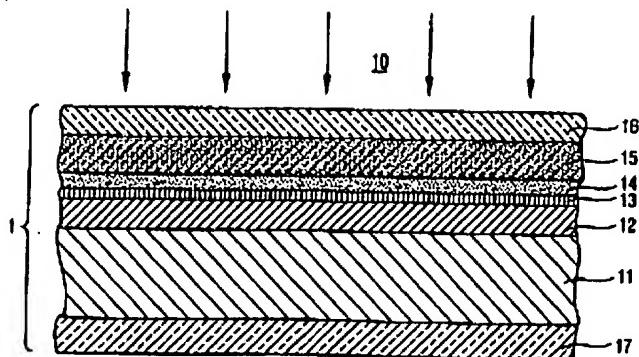
**Cited documents:**

EP0333641  
EP0676461  
WO9710617

[Report a data error here](#)

**Abstract of WO9848433**

The invention relates to a photovoltaic cell with an electrolyte which has a redox system in the form of a hole conductor compound.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/48433
H01G 9/20		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Oktober 1998 (29.10.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP98/01558	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	18. März 1998 (18.03.98)	
(30) Prioritätsdaten:	197 11 713.9 20. März 1997 (20.03.97)	DE
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ):	HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).	
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ):	BACH, Udo [DE/CH]; 18a, rue du Lac, CH-1020 Renens (CH). GRÄTZEL, Michael [DE/CH]; 7a, chemin du Marquissat, CH-1015 St. Sulpice (CH). SALBECK, Josef [DE/DE]; Am Flachsland 56, D-65779 Kelkheim (DE). WEISSERTEL, Frank [DE/DE]; Königsteinerstrasse 68, D-65929 Frankfurt am Main (DE). LUPO, Donald [US/DE]; Waldschmidtstrasse 7, D-60316 Frankfurt am Main (DE).	

(54) Title: PHOTOVOLTAIC CELL

(54) Bezeichnung: PHOTOVOLTAISCHE ZELLE

(57) Abstract

The invention relates to a photovoltaic cell with an electrolyte which has a redox system in the form of a hole conductor compound.

(57) Zusammenfassung

Eine photovoltaische Zelle mit einem Elektrolyten, der eine Lochleiterverbindung als Redoxsystem enthält.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschhan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldan	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Photovoltaische Zelle

Aufgrund des weltweit steigenden Bedarfs an elektrischer Energie und der begrenzten Vorräte an Kohle, Öl und Gas, die bei ihrer Verbrennung zudem das Treibhausgas CO<sub>2</sub> freisetzen, hat die Erzeugung von elektrischem Strom aus Sonnenlicht in den letzten Jahren erhöhtes Interesse gefunden.

Unter einer photovoltaischen Zelle versteht man ein Bauelement, in dem Licht direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Es enthält neben zwei Elektroden mindestens eine lichtabsorbierende Schicht und eine Ladungstransportschicht. Handelt es sich um Sonnenlicht, spricht man von einer Solarzelle.

Obwohl der photovoltaische Effekt, d. h. das Auftreten einer Spannung über einem pn-Übergang bei Einstrahlung von Licht, bereits 1893 von Becquerel beobachtet wurde, gelang es erst mit der Entwicklung der Halbleitertechnik in den vierziger und fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts, die ersten funktionsfähigen Solarzellen herzustellen.

Da die Spannung einer einzelnen Solarzelle im allgemeinen gering ist (typischerweise < 1V), werden Zellen üblicherweise in Serie zu sogenannten Modulen zusammengeschaltet.

Die heute verwendeten Solarzellen enthalten üblicherweise als lichtabsorbierende Schicht ein Halbleitermaterial, in den meisten Fällen Silizium, das für diese Anwendung allerdings höchsten Ansprüchen an die Reinheit und Qualität der Verarbeitung genügen muß. Dadurch sind Solarzellen heute bei vielen Anwendungen aus Kostengründen nicht konkurrenzfähig.

Demgegenüber wird in einer Farbstoff-sensibilisierten Solarzelle, wie sie in den sechziger Jahren von H. Tributsch entwickelt wurde, als Halbleiter ein Material mit sehr großer Bandlücke, wie Titandioxid, verwendet. Ein solcher Halbleiter absorbiert das Sonnenlicht nur wenig, hierfür wird auf den Halbleiter ein Farbstoff

(Chromophor) aufgetragen.

Wird in einem Farbstoffmolekül ein Photon absorbiert, so bewirkt dieses die Anregung eines Elektrons in den niedrigsten unbesetzten Molekülzustand. Aus diesem kann es dann in das Leitungsband des Halbleiters injiziert werden. Der Halbleiter dient also überwiegend dem Transport von Elektronen. Hierfür ist keine besondere Reinheit und Perfektion des Materials notwendig. Die Halbleiterschicht kann z. B. aus einer Pulversuspension einfach auf leitfähiges Glas gestrichen werden.

In der EP-A 0 333 641 ist eine photoelektrochemische Zelle beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie einen nanoporösen, d. h. eine extrem aufgerauhte und damit vergrößerte Oberfläche aufweisenden Metallocid-Halbleiter enthält. Der Ladungstransport zwischen Halbleiter/Chromophor-Schicht und Gegenelektrode erfolgt in dieser Zelle durch eine Elektrolytlösung.

Obwohl mit solchen Zellen gute Ergebnisse erzielt werden, ist das Eigenschaftsprofil einer solchen Vorrichtung noch deutlich verbessерungsfähig. Das Elektron wird durch die Diffusion von Ionen an den Farbstoff zurückgeführt. Dadurch kommen nur Redoxsysteme in Frage, die klein genug sind, um in die Poren der nanokristallinen Halbleiterschicht einzudringen. Bei dem bisher besten Redox-System,  $I^-/I_3^-$ , geht wegen schlechter Anpassung der Energieniveaus zwischen Farbstoff und Redox-System ungefähr 40 % der theoretisch zur Verfügung stehenden Energie als Wärme verloren, und der Wirkungsgrad für die Energiekonversion ist auf ca. 10 % im direkten Sonnenlicht begrenzt.

Ein weiterer Nachteil dieses Redox-Systems ist, daß das chemisch aggressive Triiodid extreme Forderungen an Versiegelungsmittel stellt, sowie auch an Isolier- und Leiterbahnen, die für die Serienverschaltung der Zellen in Modulen notwendig sind. Dieser Nachteil bedeutet, daß es sehr aufwendig ist, stabile Zellen und Module herzustellen, und daß wegen der aufwendigen Technik der Versiegelung die Herstellungskosten steigen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich die oben beschriebenen Nachteile

verringern lassen, wenn der das  $I^-/I_3^-$  Redoxsystem enthaltende Elektrolyt in der oben beschriebenen Zelle durch einen Elektrolyten ersetzt wird, in dem eine Lochleiterverbindung die Rolle des Redoxsystems übernimmt.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine photovoltaische Zelle, gekennzeichnet durch einen Elektrolyten, der eine Lochleiterverbindung als Redoxsystem enthält. Vorzugsweise besteht das Redoxsystem aus einer oder mehreren Lochleiterverbindungen. Durch die Verwendung einer Lochleiterverbindung anstelle von  $I^-/I_3^-$  können die Energieniveaus von Redoxsystem und Farbstoff besser angepaßt werden, um eine bessere Nutzung der absorbierten Energie zu ermöglichen, so daß der Wirkungsgrad für Sonnenlicht verbessert werden kann. Ferner wird mit dem Ersatz des aggressiven Triiodids durch Lochleiterverbindungen die Verwendung von preiswerteren Versiegelungsschichten und Isolier- und Leiterbahnen sowie einfachere Herstellverfahren für Zellen und Module ermöglicht.

In Fig. 1 ist eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zelle 1 dargestellt (nicht maßstabsgerecht).

Auf einem leitenden Träger 11, der als Elektrode bzw. Kontakt dienen kann und beispielsweise aus einem Metall oder Indium-Zinn-Oxid (ITO) besteht, ist als lichtabsorbierende Schicht ein Halbleiter 12 aufgebracht, der vorzugsweise eine Oberfläche mit einem Rauheitsfaktor  $> 1$  hat. Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zelle auf der Oberfläche des Halbleiters einen Chromophor, hier als Chromophorschicht 13 dargestellt. Die Bezeichnung lichtabsorbierende Schicht umfaßt im Sinne der Erfindung sowohl eine Halbleiterschicht als auch eine Kombination Halbleiter/Chromophor, auch wenn die eigentliche Absorption in diesem Fall nahezu ausschließlich durch den Chromophor erfolgt. Daran schließt sich der Elektrolyt 14 an, der erfindungsgemäß eine Lochleiterverbindung enthält. Er wird auf der einen Seite durch eine Gegenelektrode 15 begrenzt, die beispielsweise aus einem leitfähigen Glas, leitfähig beschichtetem Kunststoff, aus Metall oder einem anderen leitfähigen, vorzugsweise lichtdurchlässigen Material, bestehen kann. Die Zelle 1 ist oben und unten durch je eine isolierende Schicht 16 bzw. 17 versiegelt. Sie kann einen, in der Figur nicht gezeigten seitlichen Abschluß

enthalten, beispielsweise einen Rahmen aus einem elektrisch isolierendem Material, wie Kunststoff oder Glas. Zumindest eine Seite der Zelle muß für das in elektrische Energie zu wandelnde Licht durchlässig sein, so daß dieses zu dem Chromophor bzw. dem Halbleiter gelangen kann.

Die erfindungsgemäße Zelle enthält darüber hinaus in der Figur nicht gezeigte Vorrichtungen zur Abnahme des von der Zelle erzeugten elektrischen Stroms.

Als Lochleiter im Sinne der Erfindung gilt ein Material, das eine positive Ladung leiten kann, die durch das Fehlen eines Elektrons zustande kommt, wobei Massentransport und Ladungstransport im festen Zustand entkoppelt sind. In der erfindungsgemäßen Zelle liegt das erfindungsgemäß eingesetzte Lochleitermaterial gelöst in der Elektrolytflüssigkeit vor, und der Ladungstransport erfolgt durch die Diffusion der neutralen oder oxidierten Formen des Lochleiters.

Ein Überblick über den Stand der Technik bei Lochleitern kann in *Encyclopedia of Chemical Technology* 18 (1996), S. 837-860 gefunden werden.

Allgemein eignen sich elektronenreiche, vorzugsweise organische Verbindungen, die, vorzugsweise reversibel, oxidiertbar sind. Es wird allgemein angenommen, daß der Ladungstransport in einem organischen Lochleitermaterial über die Bildung von Radikalkationen erfolgt.

Das Oxidationspotential ist dabei in weiten Bereichen variabel und kann an die spezifischen Energieniveaus des Halbleiters oder Sensibilisators angepaßt werden. Das erste Oxidationspotential liegt vorzugsweise zwischen dem Energieniveau des Grundzustands und 700, vorzugsweise 400, besonders bevorzugt 300, mV oberhalb des Grundzustands.

Bevorzugt sind Lochleiterverbindungen, die in organischen oder anorganischen Lösungsmitteln löslich sind. Beispiele für organische Lösungsmittel, auf die aber die

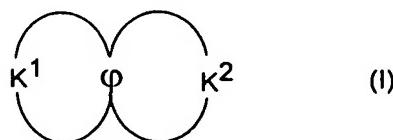
Erfindung nicht eingeschränkt ist, sind Chloroform, Benzol, Chlorbenzol, Cyclohexanon, Toluol, Tetrahydrofuran, Anisol, Cresol, Xylol, Methyllaktat, Methylenechlorid, Hexan, Nitrilverbindungen, oder andere aliphatische, aromatische oder alkoholische Lösungsmittel, wobei auch voll- oder teilfluorierte Formen bevorzugt sind. Es reicht für die Herstellung einer erfindungsgemäßen Lochleiterschicht, wenn das Lochleitermaterial in einem entsprechenden Lösungsmittel löslich ist. Löslich im Sinne der Erfundung bedeutet dabei eine Löslichkeit von mindestens 1,0 g/l bei 25°C in einem organischen oder anorganischen Lösungsmittel, vorzugsweise in einem der oben aufgeführten Lösungsmittel.

Weiterhin besonders bevorzugt sind Lochleitermaterialien, die auf Grund ihrer Größe in die Poren einer rauen Halbleiterschicht eindiffundieren können.

Dazu ist es bevorzugt, daß Lochleiterverbindungen, die als Redoxsystem verwendet werden, eine vergleichbare molekulare Dimension wie die, gegebenenfalls verwendeten, Moleküle des Sensibilisators (Chromophor) aufweisen, damit die Moleküle in engen Kontakt mit den in den Poren der Halbleiteroberfläche sitzenden Sensibilisatormolekülen kommen können. Besonders bevorzugt sind die Lochleitermoleküle weniger als den Faktor 20, ganz besonders bevorzugt 10, größer als entsprechende Sensibilisatormoleküle.

Beispiele organischer Lochleiter, auf die die Erfundung nicht eingeschränkt ist, sind Triphenylmethane, Carbazole, und N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (TPD).

Bevorzugt als Lochleiter sind Spiro- und Heterospiroverbindungen der Formel (I),

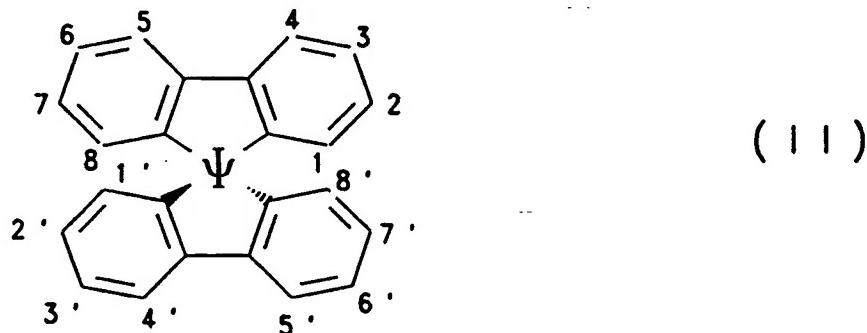


wobei

$\psi$  C, Si, Ge oder Sn, vorzugsweise C, Si oder Ge, besonders bevorzugt C oder Si,  
ganz besonders bevorzugt C, und  
 $K^1$  und  $K^2$  unabhängig voneinander konjugierte Systeme  
bedeuten.

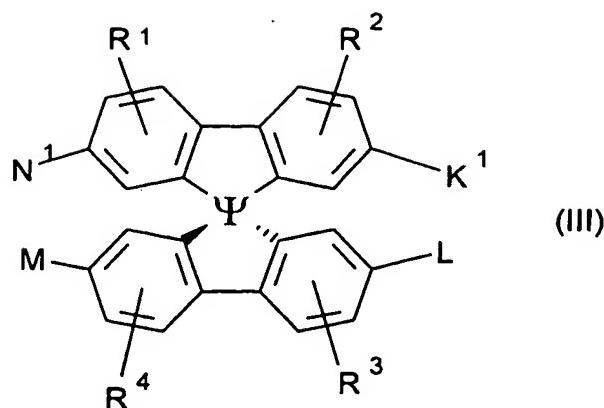
Spiroverbindungen sind Verbindungen in denen zwei Ringsysteme durch ein einziges, vierbindiges Atom verknüpft sind. Dieses Atom wird als Spiroatom bezeichnet, wie in Handbook of Chemistry and Physics 62<sup>nd</sup> ed. (1981-2), CRC Press, S. C-23 bis C-25 ausgeführt ist. Der Begriff Spiroverbindung bedeutet im Sinne der Erfindung monomere und polymere Carbospiro- und Heterospiroverbindungen.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind 9,9'-Spirobifluorenderivate der Formel (II),



wobei  $\psi$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert und/oder anelliert sein können.

Besonders bevorzugt sind Spirobifluorenderivate der Formel (III),

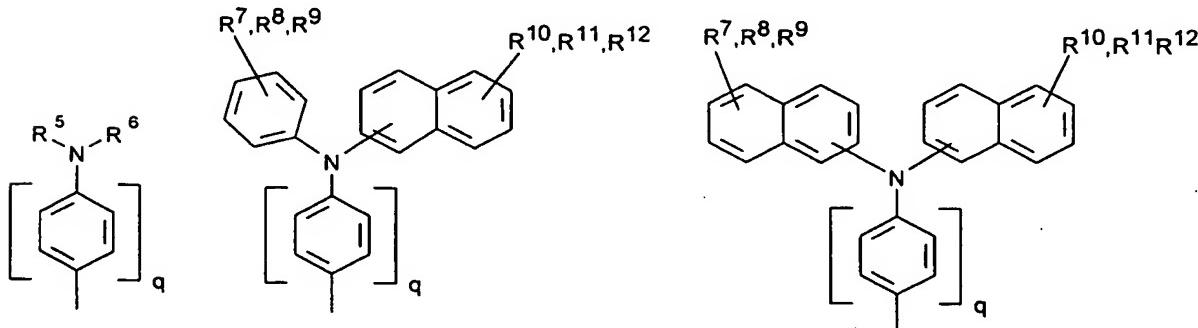


wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

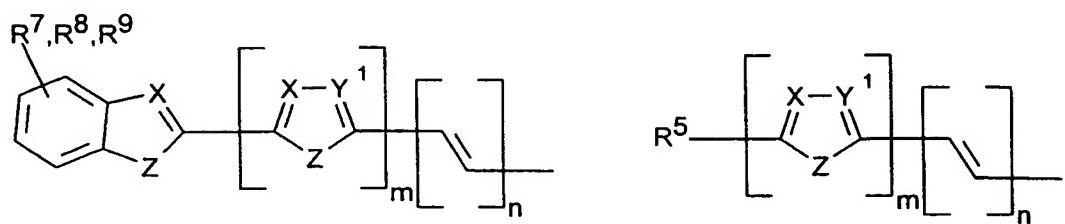
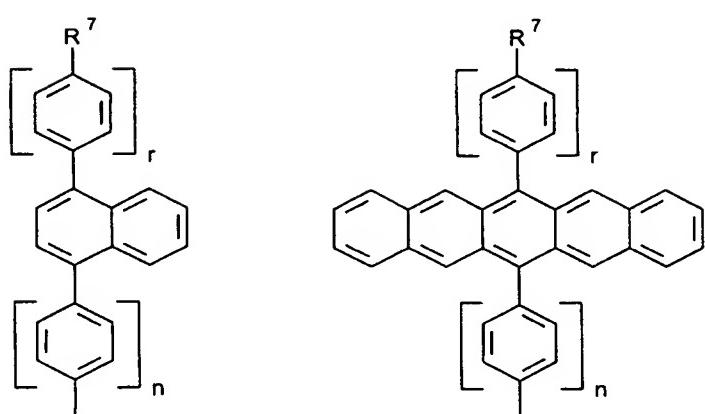
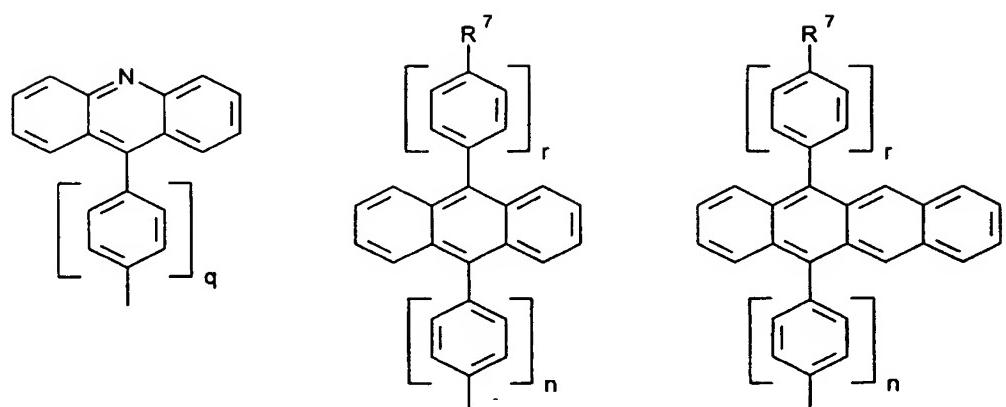
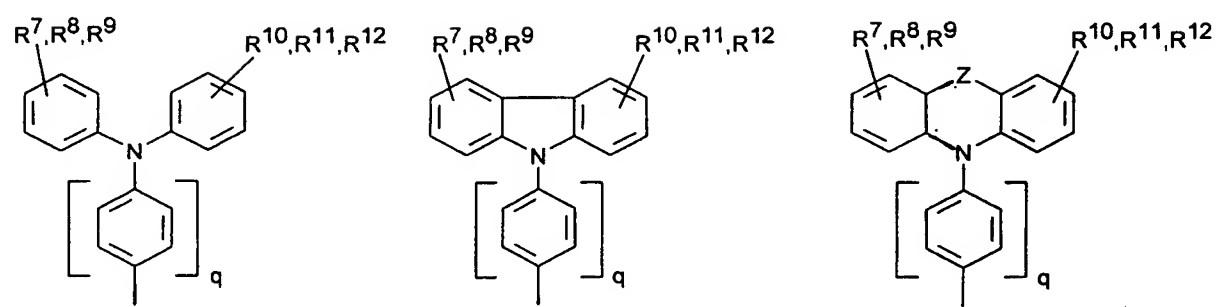
$\Psi$  ist C, Si, Ge oder Sn, vorzugsweise C, Si, Ge, besonders bevorzugt C, ganz besonders bevorzugt C,

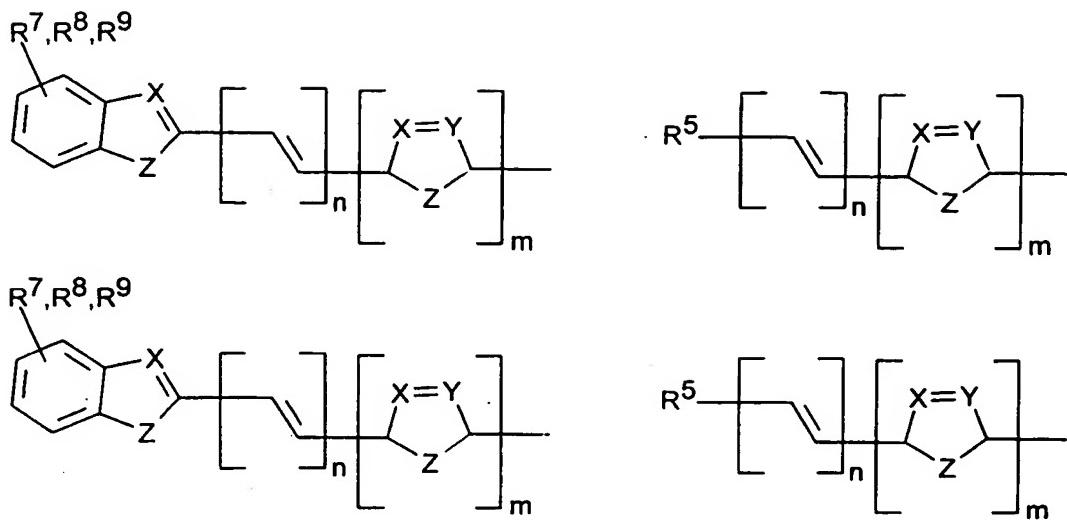
$K^1$ , L, M,  $N^1$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  sind gleich oder verschieden und bedeuten

- a) Wasserstoff,  $NO_2$ , -CN, -F oder -Cl,
- b) einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch -O-, -S-,  
-CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-,  $NR^5$  oder  $-Si(CH_3)_2$  ersetzt sein können  
und/oder
  - b2) eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ , 1,4-  
Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein  
können und/oder
  - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können  
und/oder
- c) eine der folgenden Gruppen:



8





X, Y<sup>1</sup> sind jeweils gleich oder verschieden =CR<sup>7</sup>- oder =N-;

Z ist -O-, -S-, -NR<sup>5</sup>-, -CRR-, -CR=CR- oder -CR=N-;

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> sind jeweils gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,  
wobei
  - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht an Stickstoff gebundene CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diy, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder
  - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder
  - b4) R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> zusammen auch einen Ring bilden können;
- c) Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl;

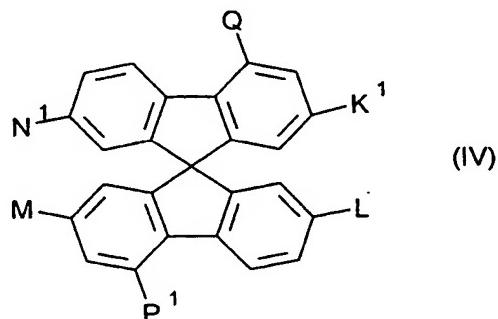
R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff, -CN, -F, NO<sub>2</sub> oder -Cl

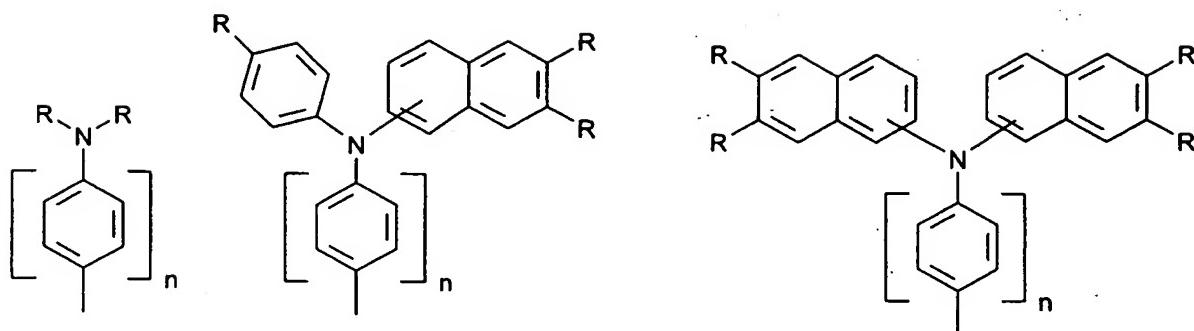
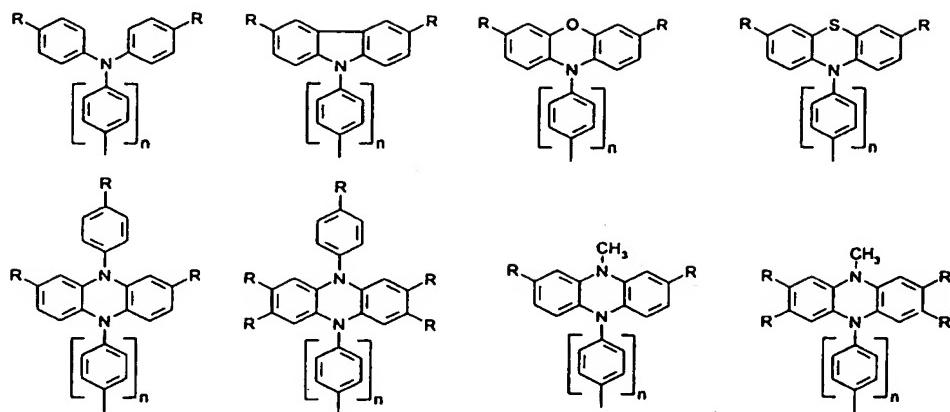
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen,  
wobei
  - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-,  
-S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -NR<sup>5</sup> oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt  
sein können und/oder
  - b2) eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-,  
Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-  
Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder
  - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein  
können;
- c) Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl,  
-O-Phenyl, -O-Biphenyl, -O-1-Naphthyl, -O-2-Naphthyl, -O-2-Thienyl,  
-O-2-Furanyl;

m, n, p, q, r sind jeweils gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6,  
vorzugsweise 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, vorzugsweise 0, 1, 2, 3, 4, besonders  
bevorzugt 0, 1, 2 oder 3.

Ganz besonders bevorzugt sind Spirobifluorenderivate der Formeln (IV) a-c



wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

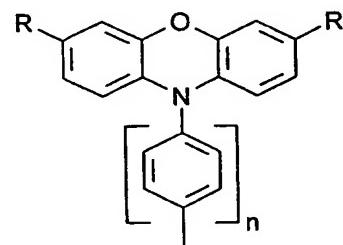
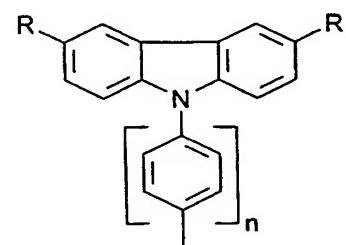
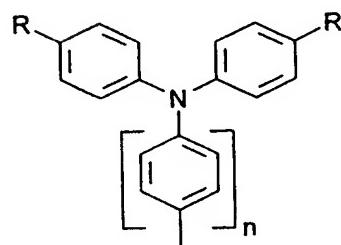
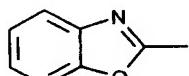
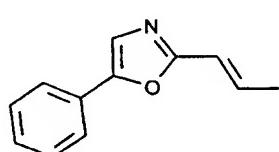
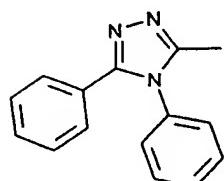
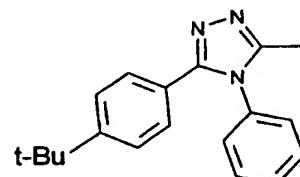
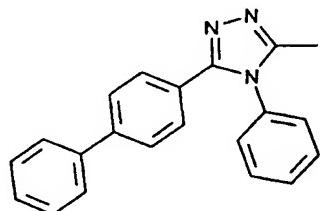
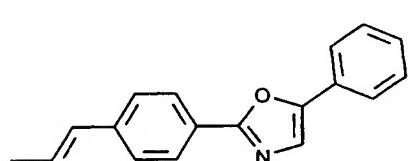
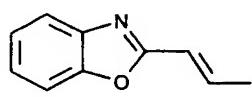
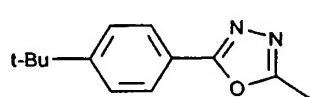
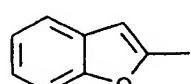
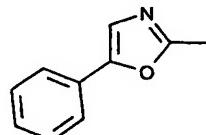
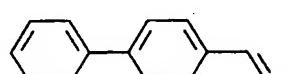
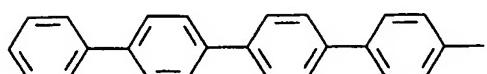
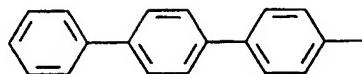
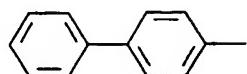
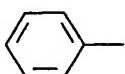
IV.a)  $K^1 = L = M = N^1 =$ 

R      gleich oder verschieden H, Alkyl, -O-Alkyl, -S-Alkyl, mit jeweils 1 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, -O-Phenyl, -O-Biphenyl, -O-1-Naphthyl, -O-2-Naphthyl, -O-2-Thienyl, -O-2-Furanyl, -CN, NR<sub>2</sub><sup>+</sup>, wobei O-Alkyl/Aryl, S-Alkyl/Aryl, CN und NR<sub>2</sub> nicht an Stickstoff gebunden sein dürfen ;

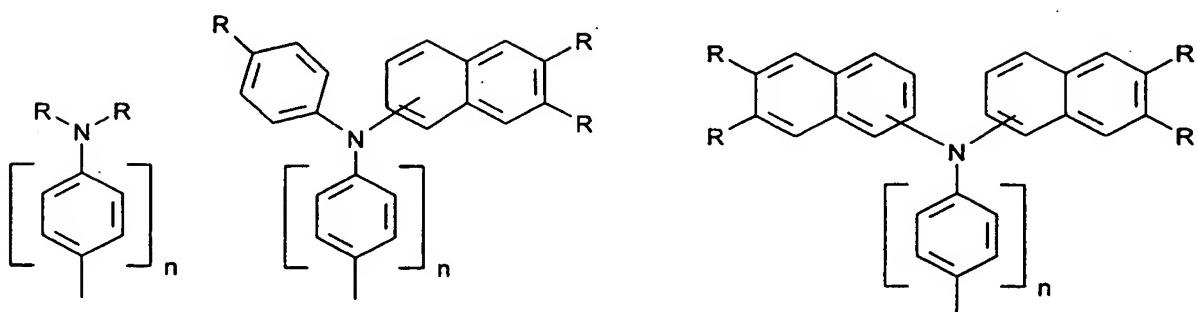
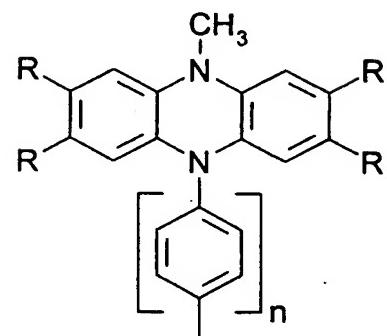
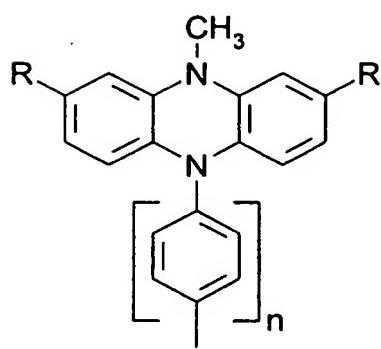
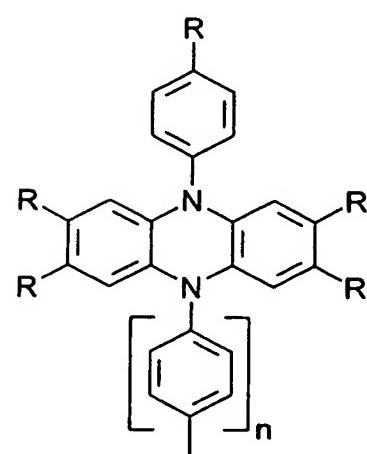
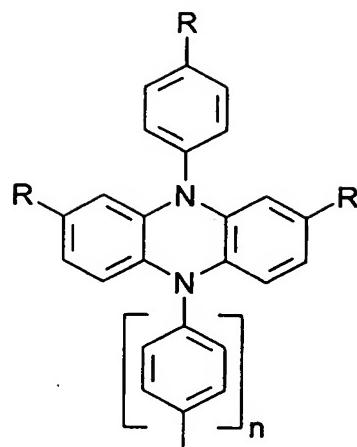
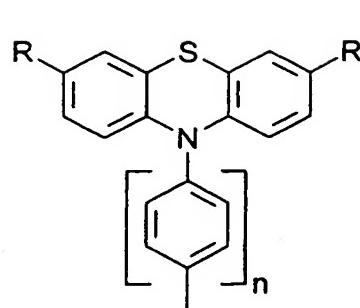
n      = 0,1,2,3,4.

und Q, P<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden und aus der Gruppe

H, COOR, CH<sub>2</sub>OR,

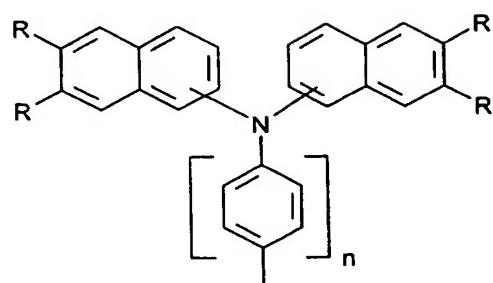
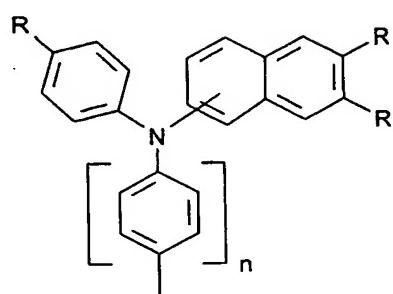
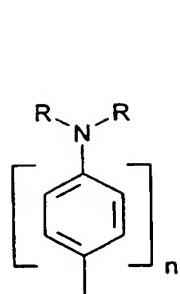
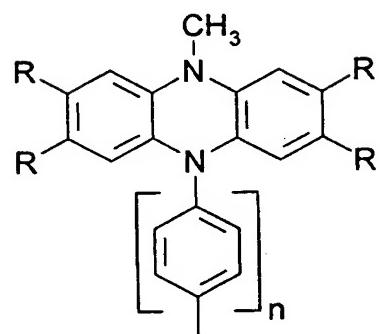
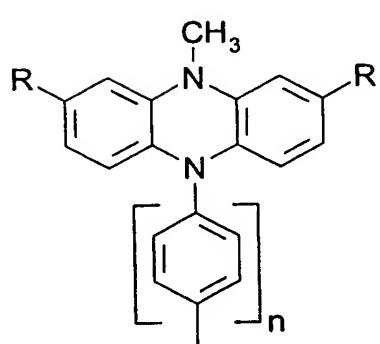
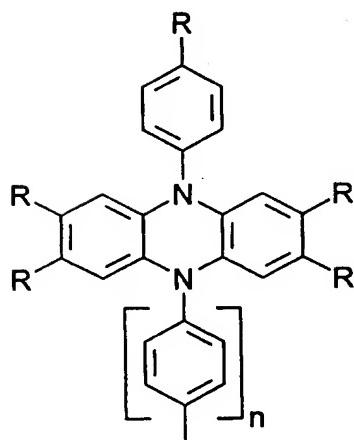
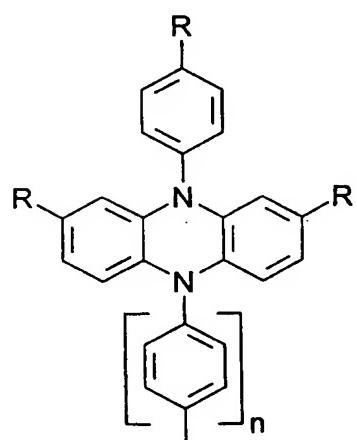
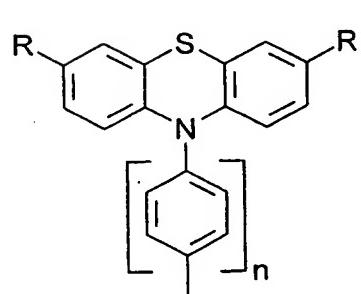
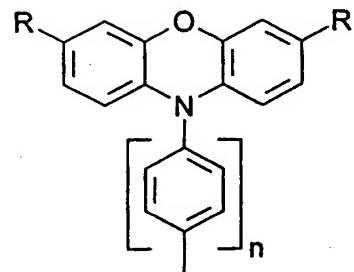
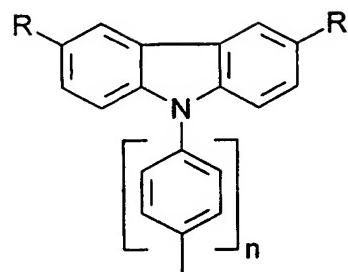
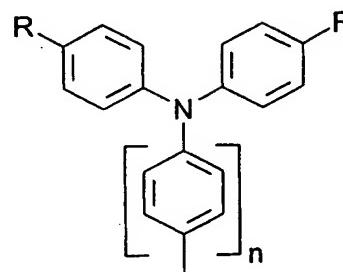


13



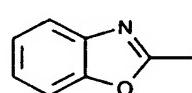
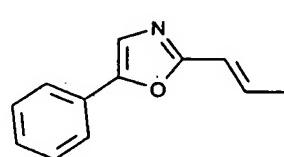
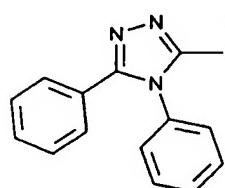
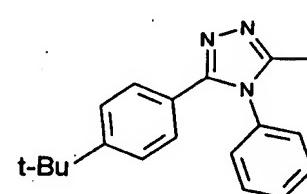
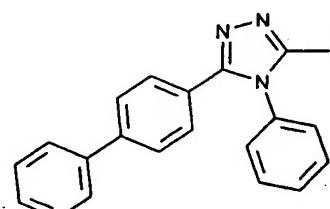
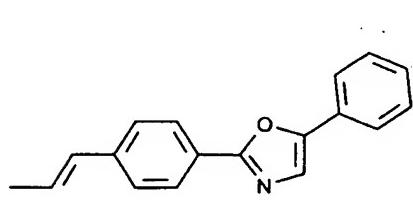
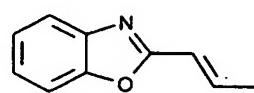
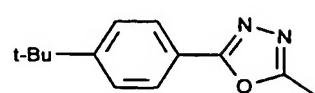
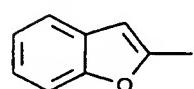
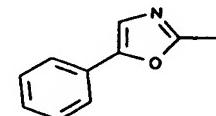
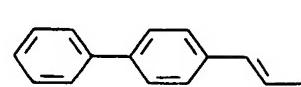
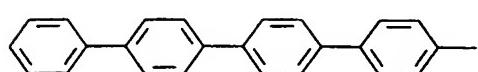
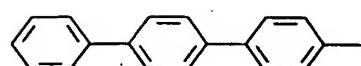
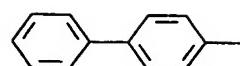
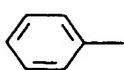
wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben

14

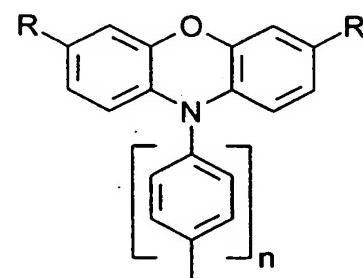
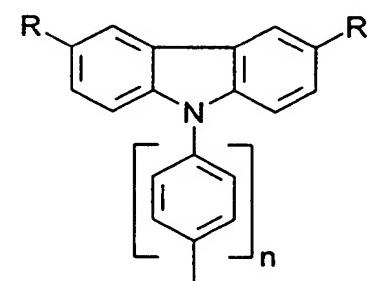
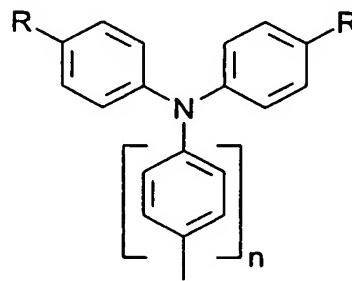
IV.b)  $K^1 = N^1$  und ist aus der Gruppe

und L = M und ist aus der Gruppe

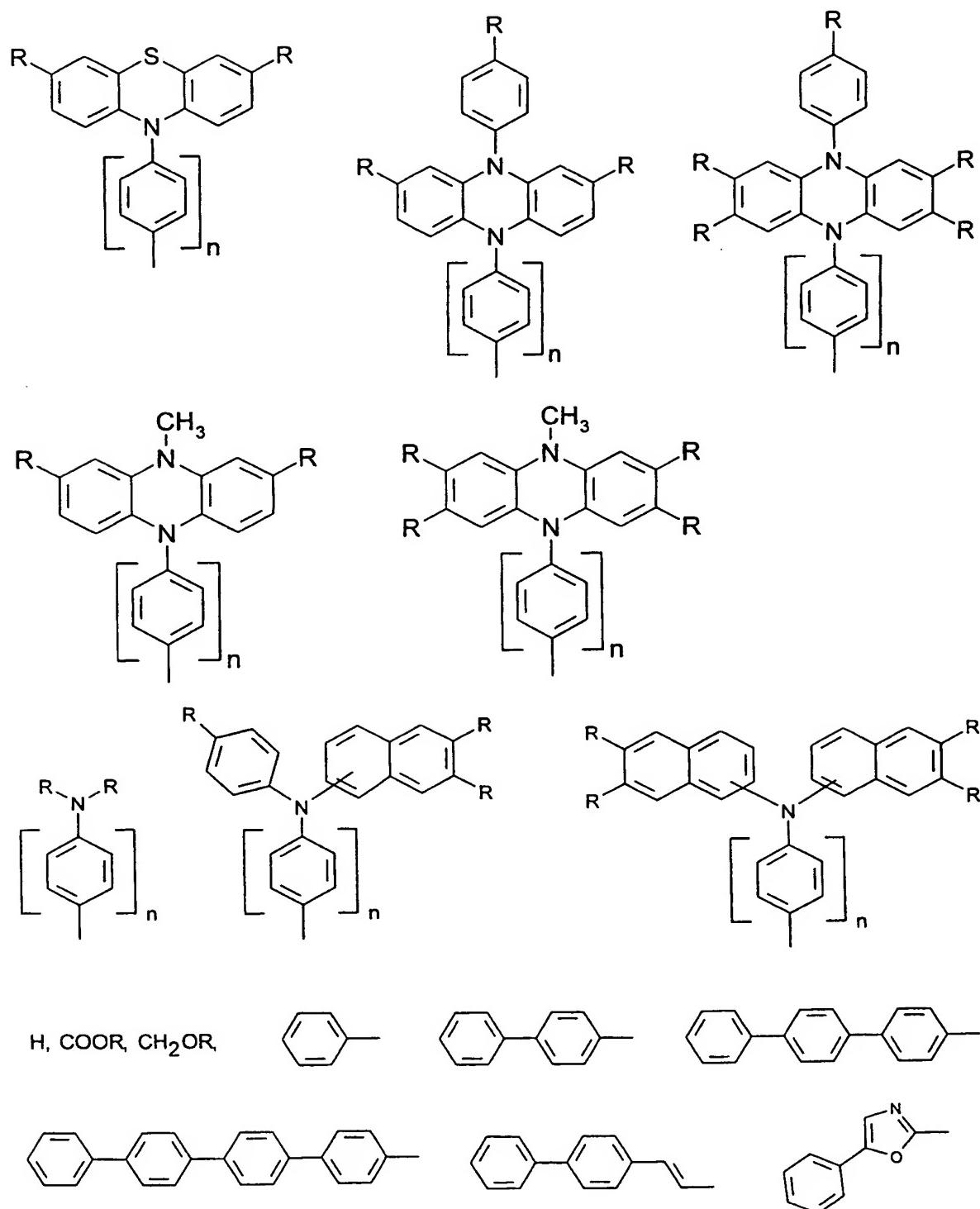
H, COOR, CH<sub>2</sub>OR,

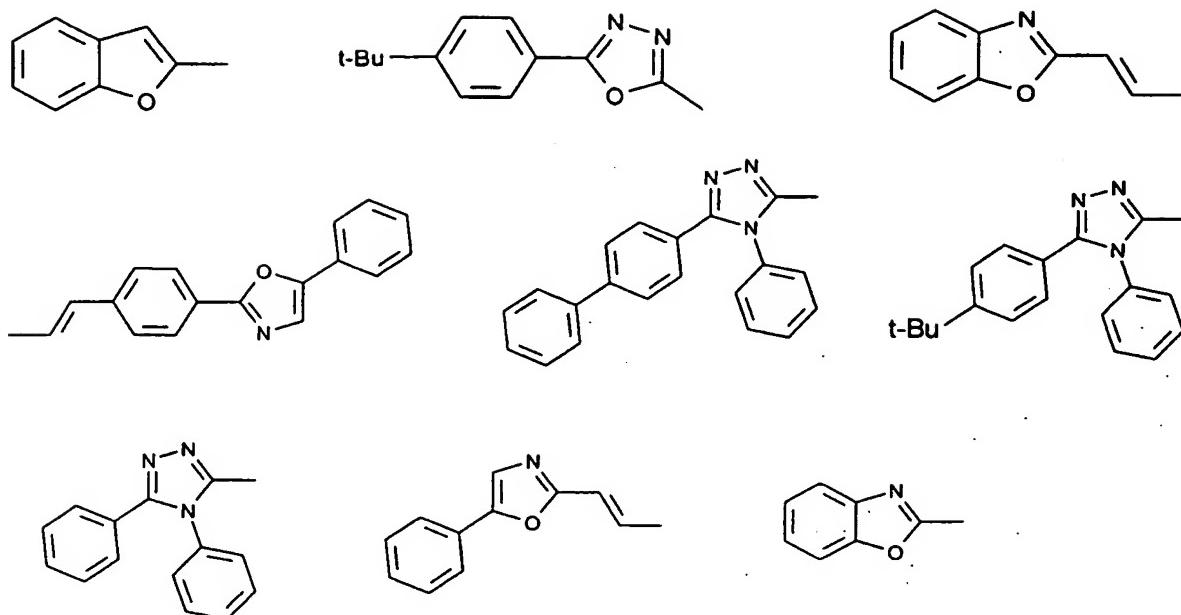


und Q, P<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden aus der Gruppe



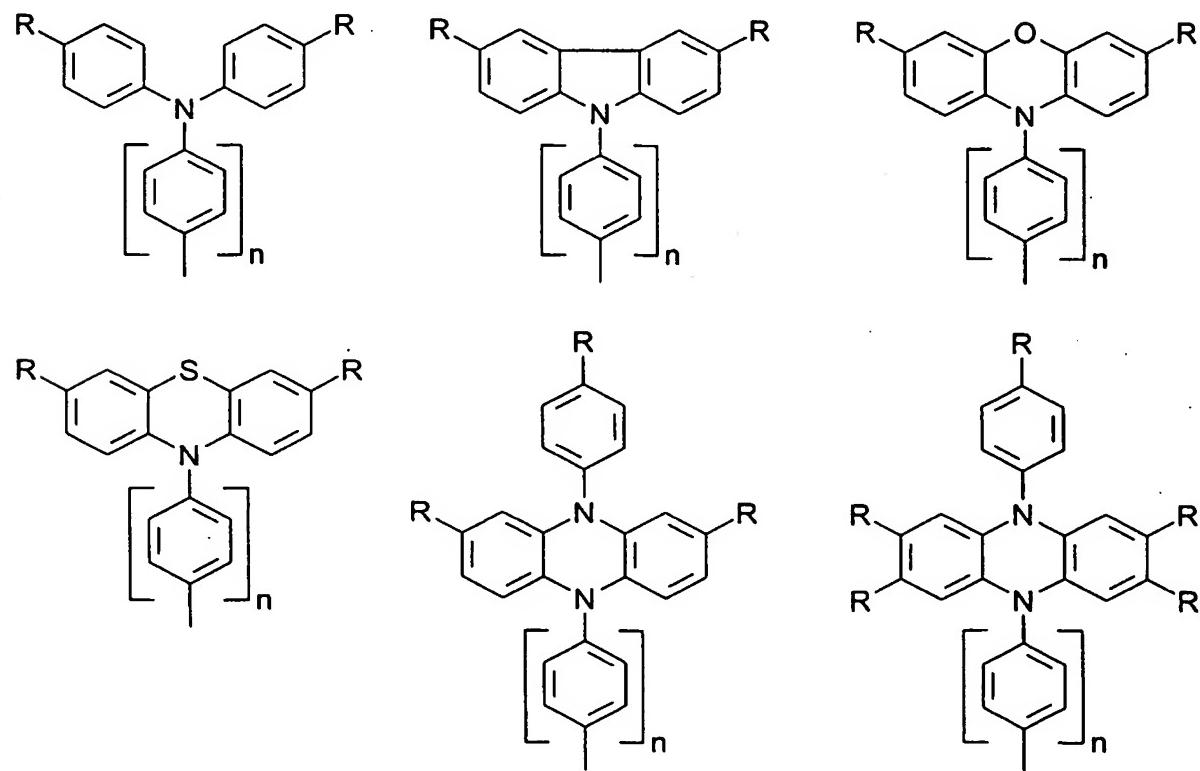
16



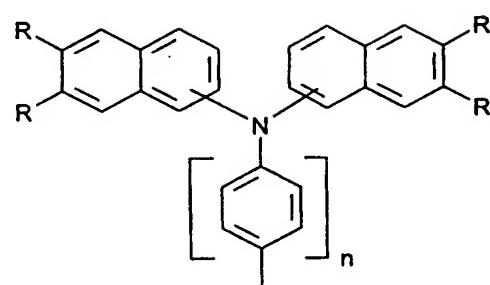
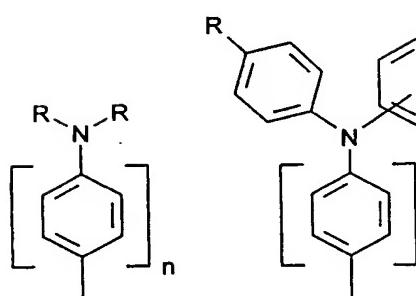
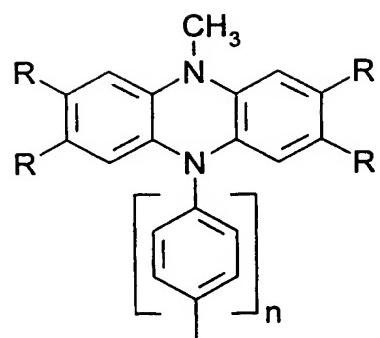
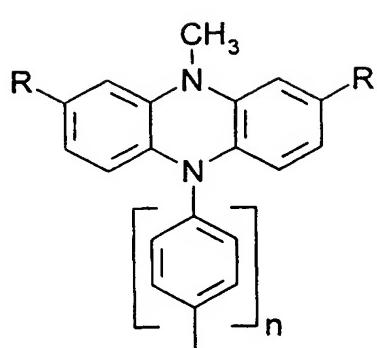


wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben;

IVc)  $K^1 = M$  und ist aus der Gruppe

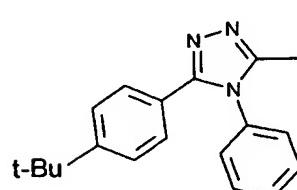
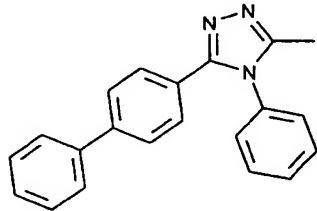
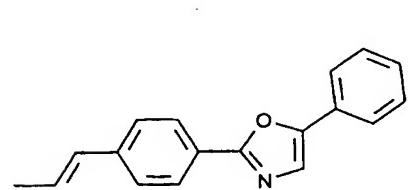
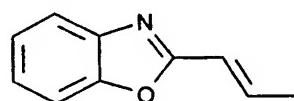
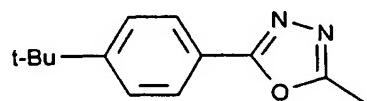
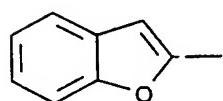
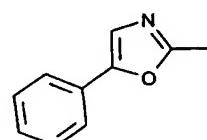
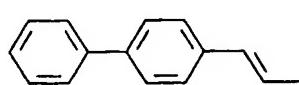
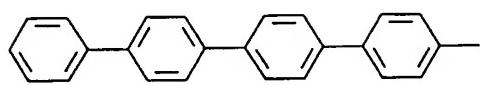
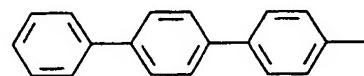
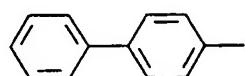
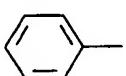


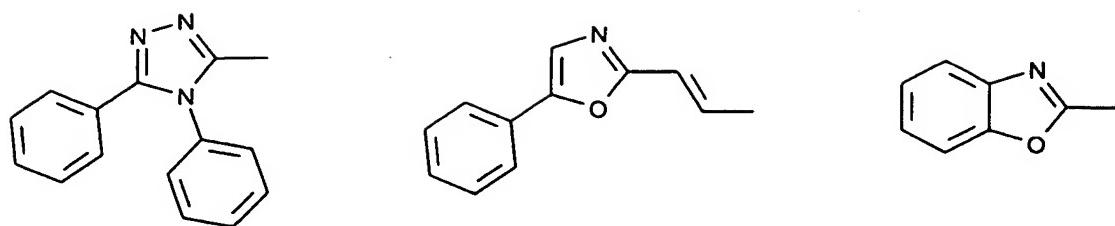
18



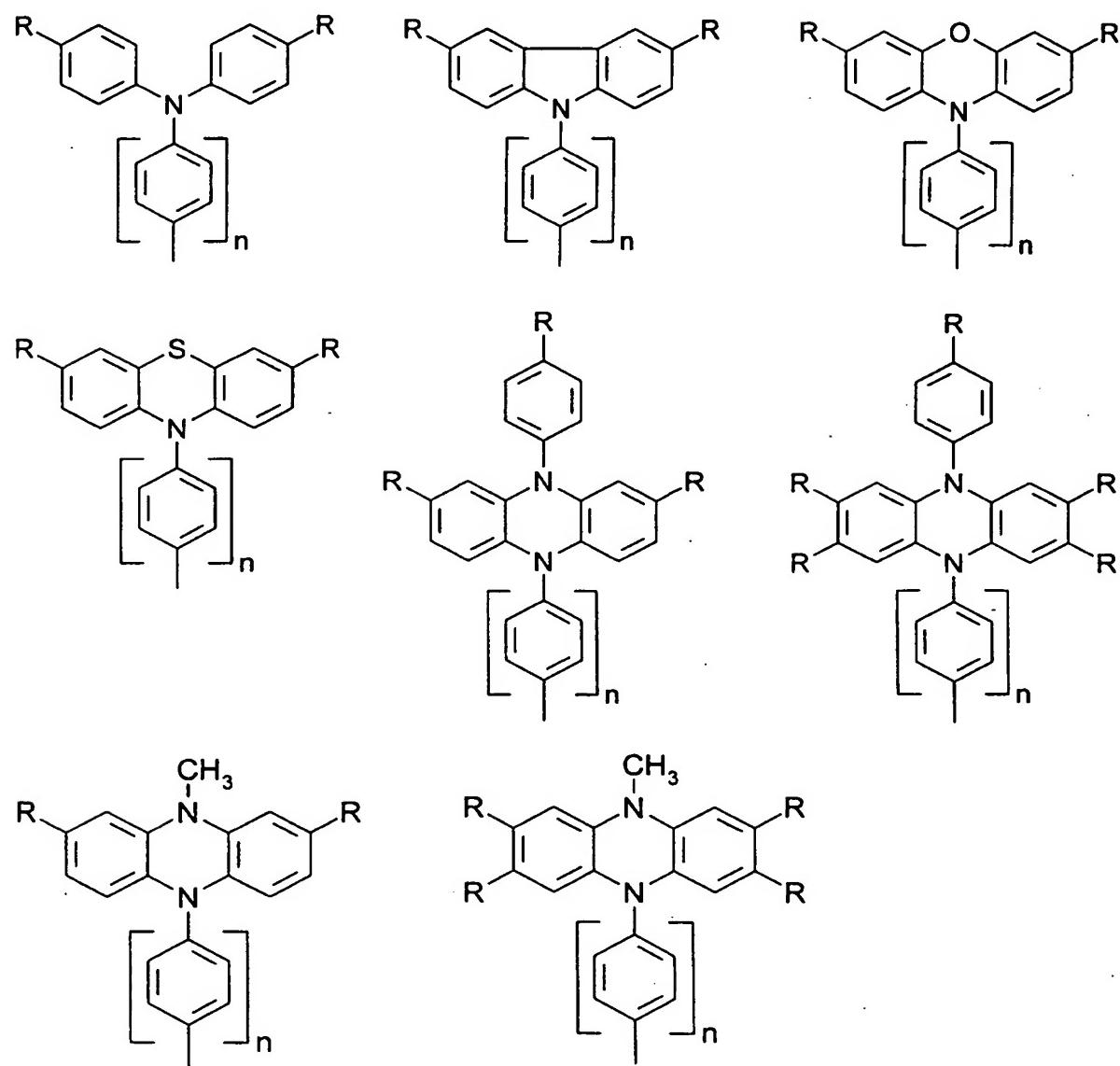
und M = N<sup>1</sup> ist und aus der Gruppe

H, COOR, CH<sub>2</sub>OR,

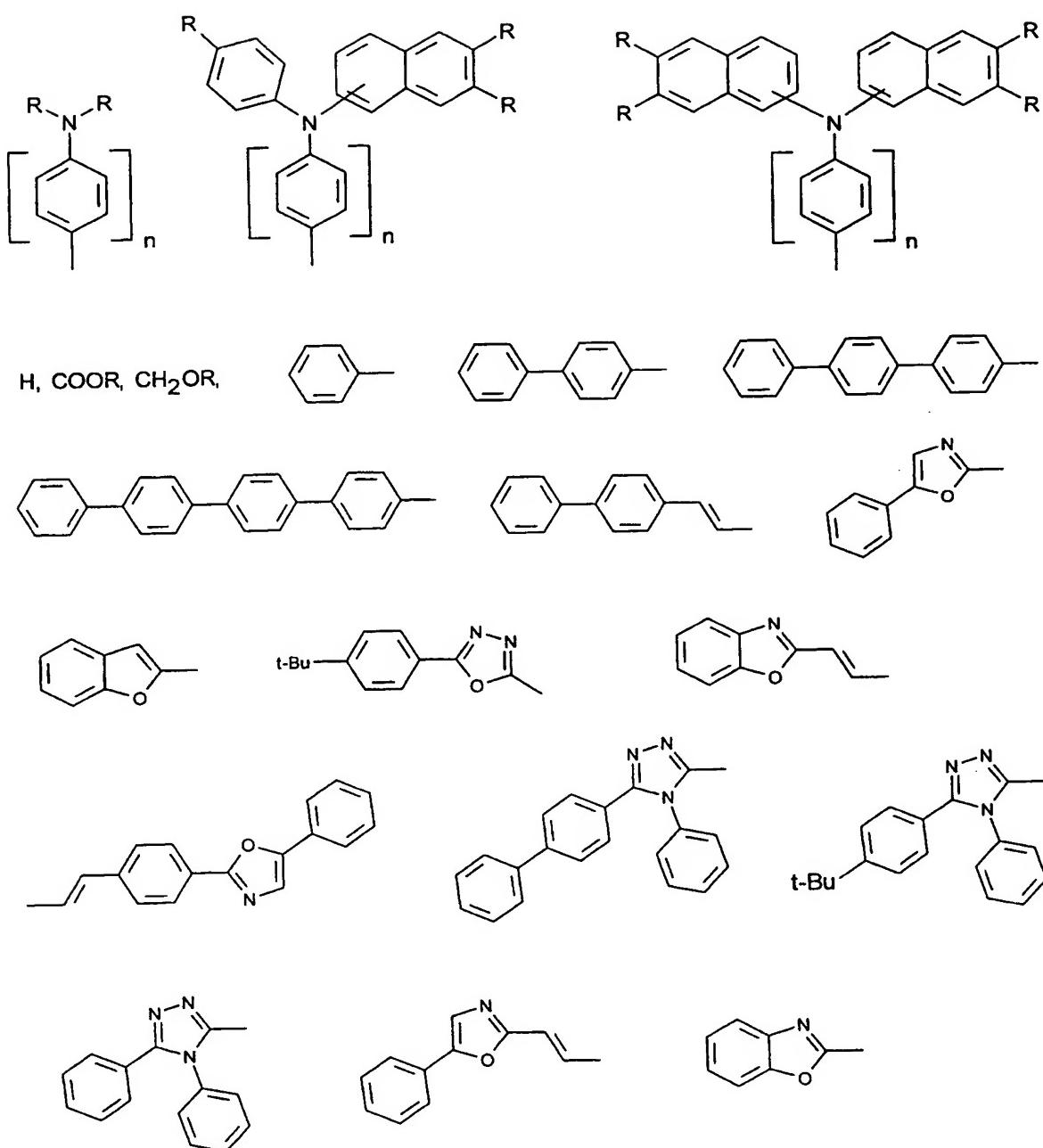




und Q, P<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden aus der Gruppe



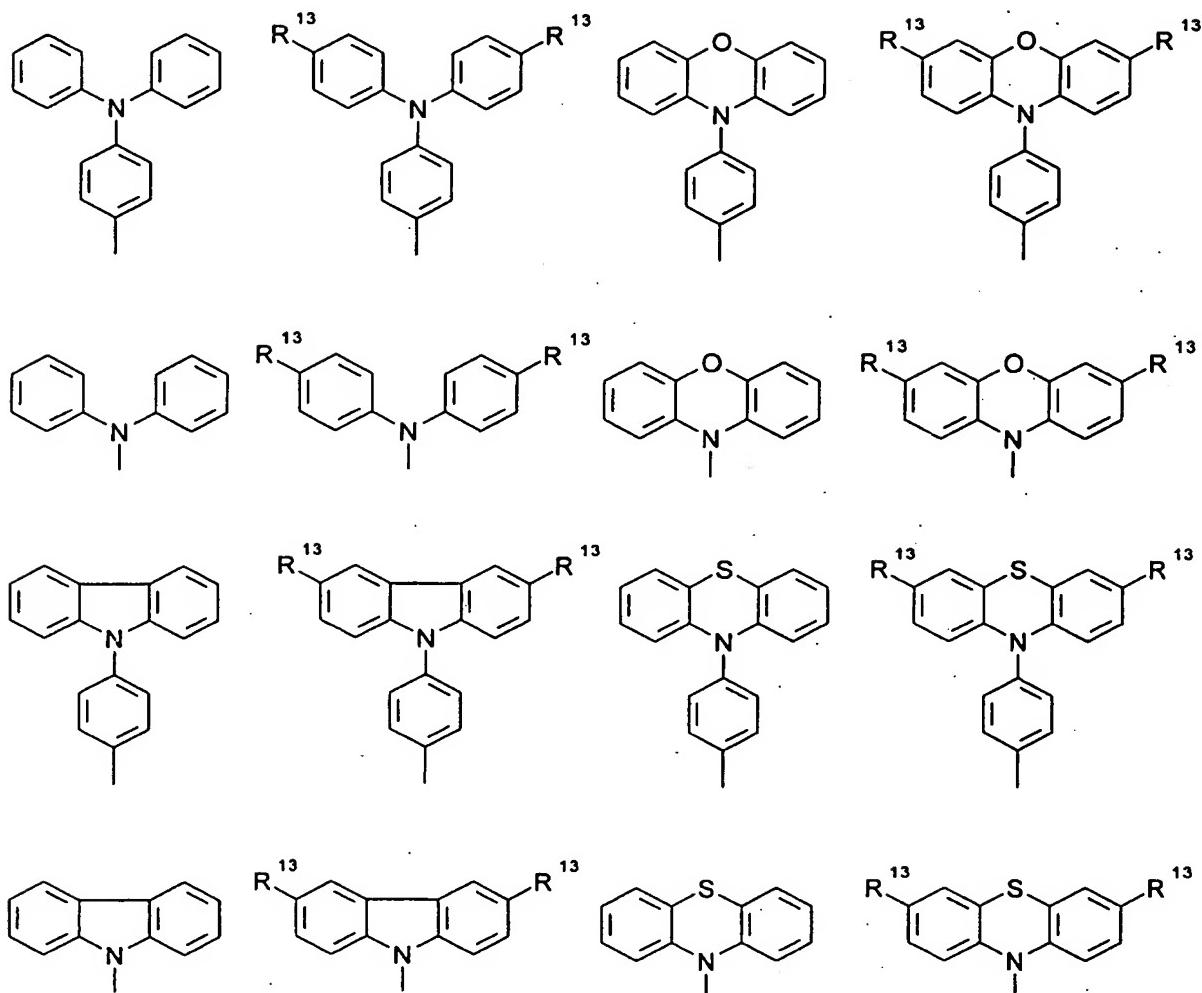
20



wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Insbesondere bevorzugt sind folgende Verbindungen der Formel (IV):

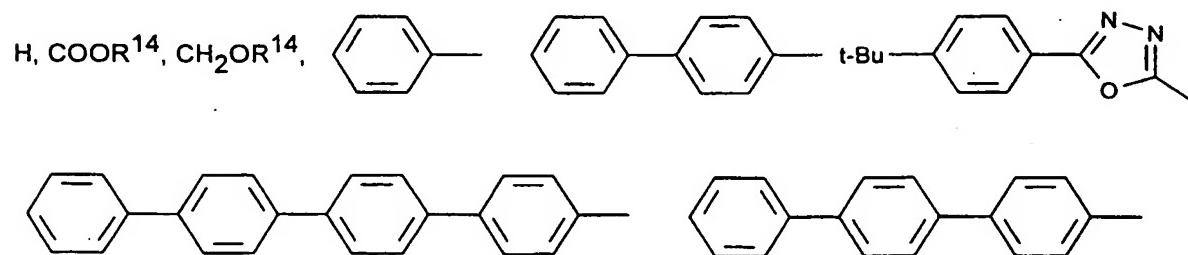
Iva)  $K^1 = L = M = N^1$  und ist aus der Gruppe:



wobei  $R^{13}$  -O-CH<sub>3</sub>, -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -S-CH<sub>3</sub>, -S-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, vorzugsweise -O-CH<sub>3</sub>, -S-CH<sub>3</sub>,

besonders bevorzugt -O-CH<sub>3</sub>, bedeutet;

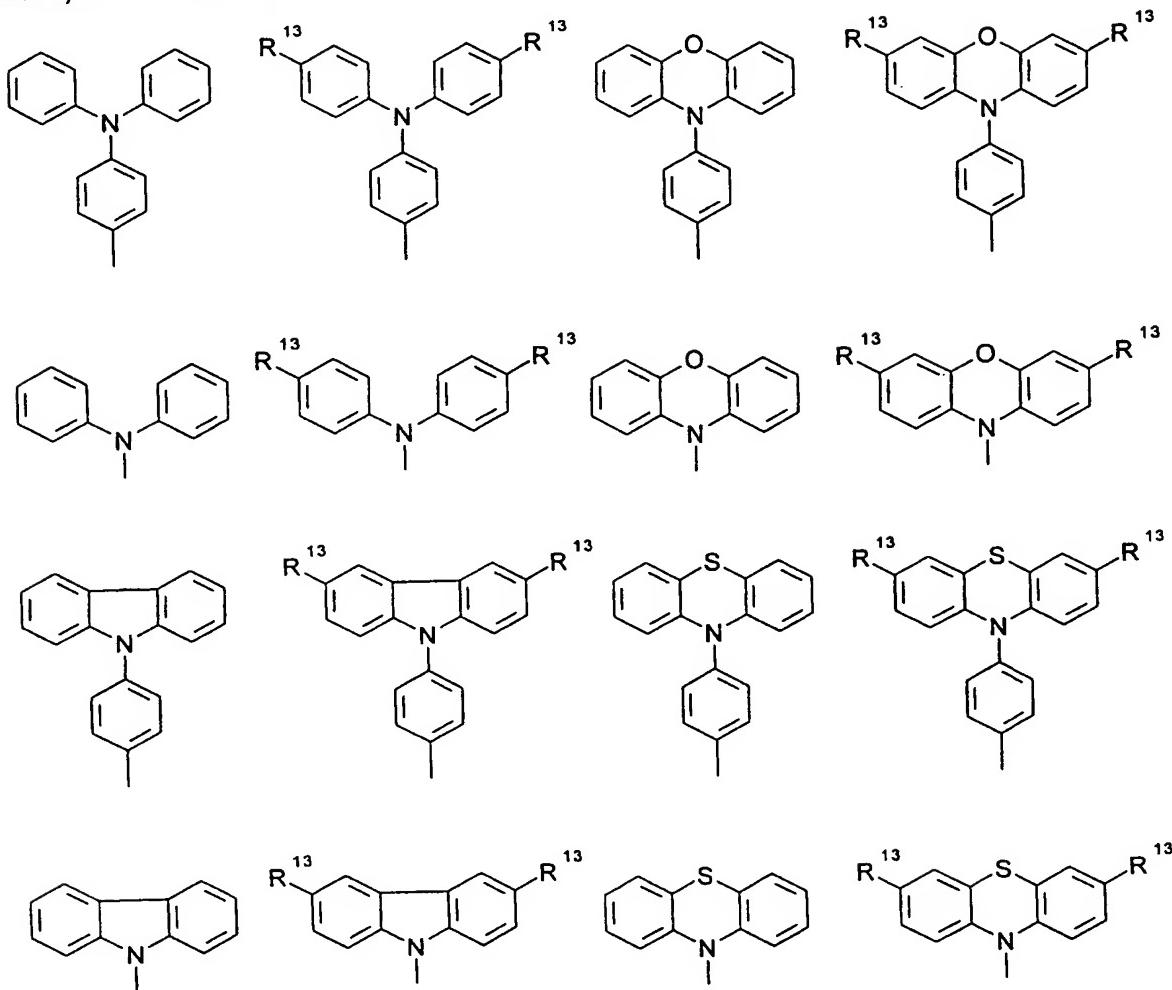
und Q = P<sup>1</sup> und ist aus der Gruppe



wobei R<sup>14</sup> eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise

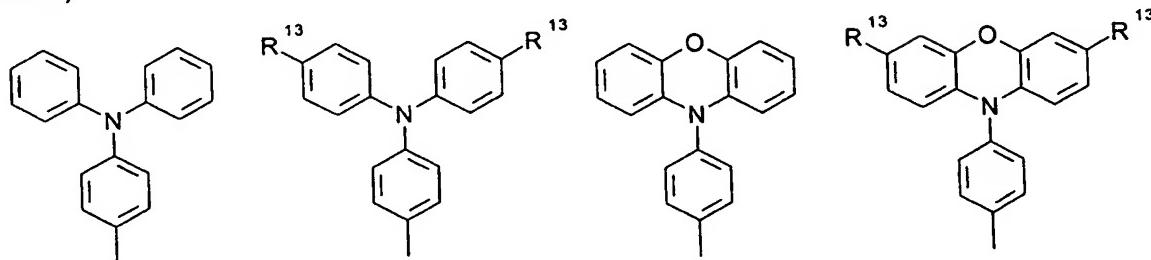
1 bis 4 C-Atomen ist;

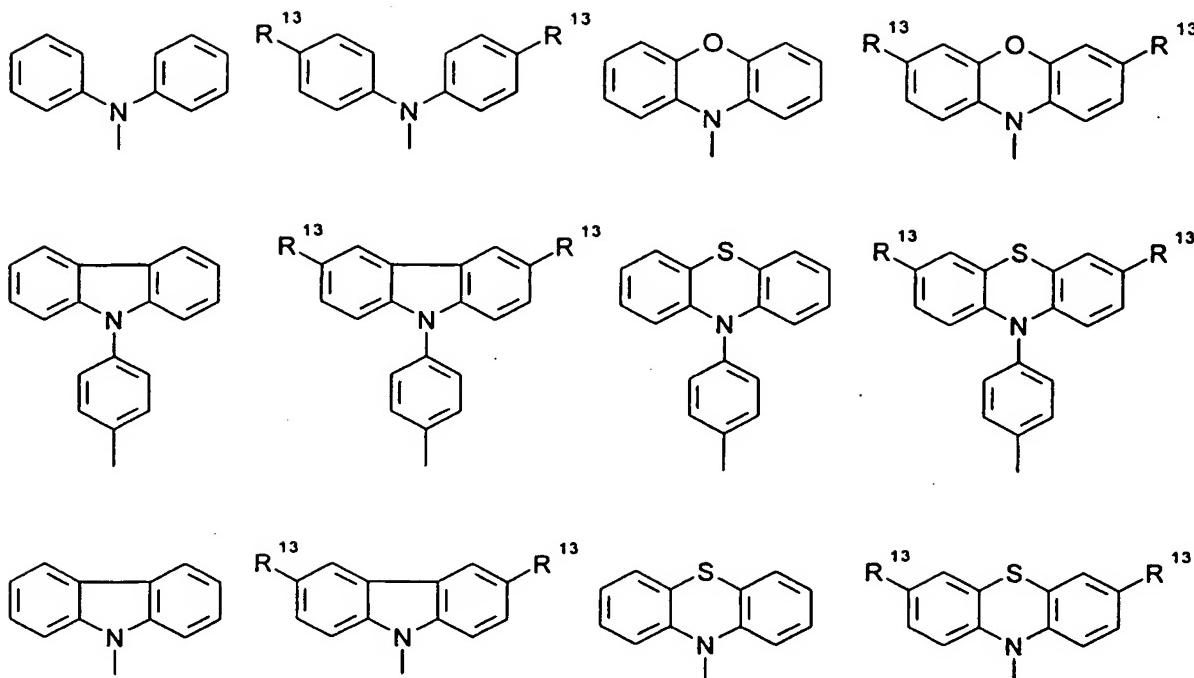
IV.ba)  $K^1 = L = M = N^1 = Q = P^1$  und ist aus der Gruppe



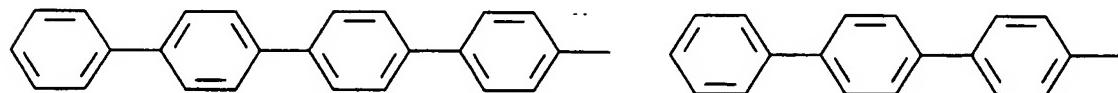
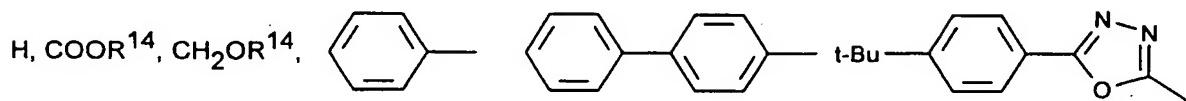
wobei  $R^{13}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat;

IV.ca)  $K^1 = L = M = N^1$  und ist aus der Gruppe





und Q = H und P<sup>1</sup> ist aus der Gruppe



wobei R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Spiroverbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart und in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E.C. Taylor (Herausgeber) beschrieben werden.

Die Herstellung erfolgt dabei unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch gemacht werden.

a) Carbospiroverbindungen

Verbindungen der Formel (IV) werden beispielsweise ausgehend vom 9,9'-Spirobifluoren erhalten, dessen Synthese z.B. von R. G. Clarkson, M. Gomberg, J. Am. Chem. Soc. 1030, 52, 2881, beschrieben ist.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IVa) kann beispielsweise ausgehend von einer Tetrahalogenierung in den Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobifluorens und anschließender Substitutionsreaktion erfolgen (siehe z.B. US 5,026,894) oder über eine Tetraacetylierung der Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobifluorens mit anschließender C-C-Verknüpfung nach Umwandlung der Acetylgruppen in Aldehydgruppen oder Heterocyclenaufbau nach Umwandlung der Acetylgruppen in Carbonsäuregruppen erfolgen.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IVb) kann beispielsweise analog zu denen der Formel (IVa) erfolgen, wobei die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Umsetzung so gewählt werden, daß die Positionen 2,2' bzw. 7,7' funktionalisiert werden (siehe z.B. J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 1959, 72 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 306 und G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52 1202).

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IVc) kann beispielsweise über eine Dibromierung in 2,2' Stellung und anschließende Diacetylierung in 7,7' Stellung des 9,9'-Spirobifluorens mit anschließender Umsetzung analog zu den Verbindungen (IVa) erfolgen.

Verbindungen der Formeln (IV) mit K<sup>1</sup>, L, Q, P<sup>1</sup> = H und M = N<sup>1</sup> oder Q, P<sup>1</sup> = H, K<sup>1</sup> = L und M = N<sup>1</sup> sind beispielsweise durch Wahl geeignet substituierter

Ausgangsverbindungen beim Aufbau des Spirobifluorens herstellbar, z.B. kann 2,7-Dibromspirobifluoren aus 2,7-Dibromfluoren und 2,7-Dicarbethoxy-9,9'-spirobifluoren durch Einsatz von 2,7-Dicarbethoxyfluoren aufgebaut werden. Die freien 2',7'-Positionen des Spirobifluorens können dann unabhängig weiter substituiert werden.

Für die Synthese der Gruppen K<sup>1</sup>, L, M, N, N<sup>1</sup>, P<sup>1</sup> sei beispielsweise verwiesen auf DE-A 23 44 732, 24 50 088, 24 29 093, 25 02 904, 26 36 684, 27 01 591 und 27 52 975 für Verbindungen mit 1,4-Phenylen-Gruppen;

DE-A 26 41 724 für Verbindungen mit Pyrimidin-2,5-diyl-Gruppen;

DE-A 40 26 223 und EP-A 0 391 203 für Verbindungen mit Pyridin-2,5-diyl-Gruppen;

DE-A 32 31 462 für Verbindungen mit Pyridazin-3,6-diyl-Gruppen; N. Miyaura, T.

Yanagi und A. Suzuki in Synthetic Communications 1981, 11, 513 bis 519, DE-A-39

30 663; M. J. Sharp, W. Cheng, V. Snieckus, Tetrahedron Letters 1987, 28 , 5093;

G. W. Gray, J. Chem. Soc. Perkin Trans II 1989, 2041 und Mol. Cryst. Liq. Cryst.

1989, 172, 165; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1991, 204, 43 und 91; EP-A 0 449 015; WO

89/12039; WO 89/03821; EP-A 0 354 434 für die direkte Verknüpfung von Aromaten und Heteroaromaten.

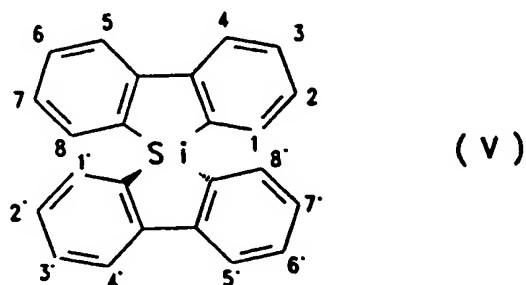
Die Herstellung disubstituierter Pyridine, disubstituierter Pyrazine, disubstituierter Pyrimidine und disubstituierter Pyridazine findet sich beispielsweise in den entsprechenden Bänden der Serie "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" von A. Weissberger und E. C. Taylor (Herausgeber).

Aminogruppen enthaltende Verbindungen der Formel (I) können über Varianten der Ullmann-Reaktion (J. March, Adv. Org. Chem., 4. Aufl., S. 665, John Wiley & Sons, New York 1992) aufgebaut werden, wie sie bsp. in Chem. Lett. 1989, 1145; Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994, 242, 127 und insbesondere bei J. Salbeck et al., 213<sup>th</sup> ACS National Meeting, San Francisco 1997, Book of Abstracts S. 199, beschrieben ist. Weiterhin möglich ist ein aus US 5,576,460 bekanntes Verfahren. Bevorzugt ist die Herstellung solcher Verbindungen nach einem in der deutschen Patentanmeldung

197 38 860.4 mit dem Titel "Verfahren zur Herstellung von Aryloloaminen" offenbarten Verfahren. Auf diese Anmeldung wird ausdrücklich Bezug genommen, sie gilt durch Zitat als Bestandteil der Beschreibung.

b) Heterospiroverbindungen

Solche Verbindungen der Formel (III) werden beispielsweise ausgehend vom Bis-[biphenyl-2,2'-diyl]silan (=9,9'-Spirobi(9H)-silafluoren) (V) erhalten, dessen Synthese z.B. von H. Gilman, R. D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 3243, beschrieben ist.

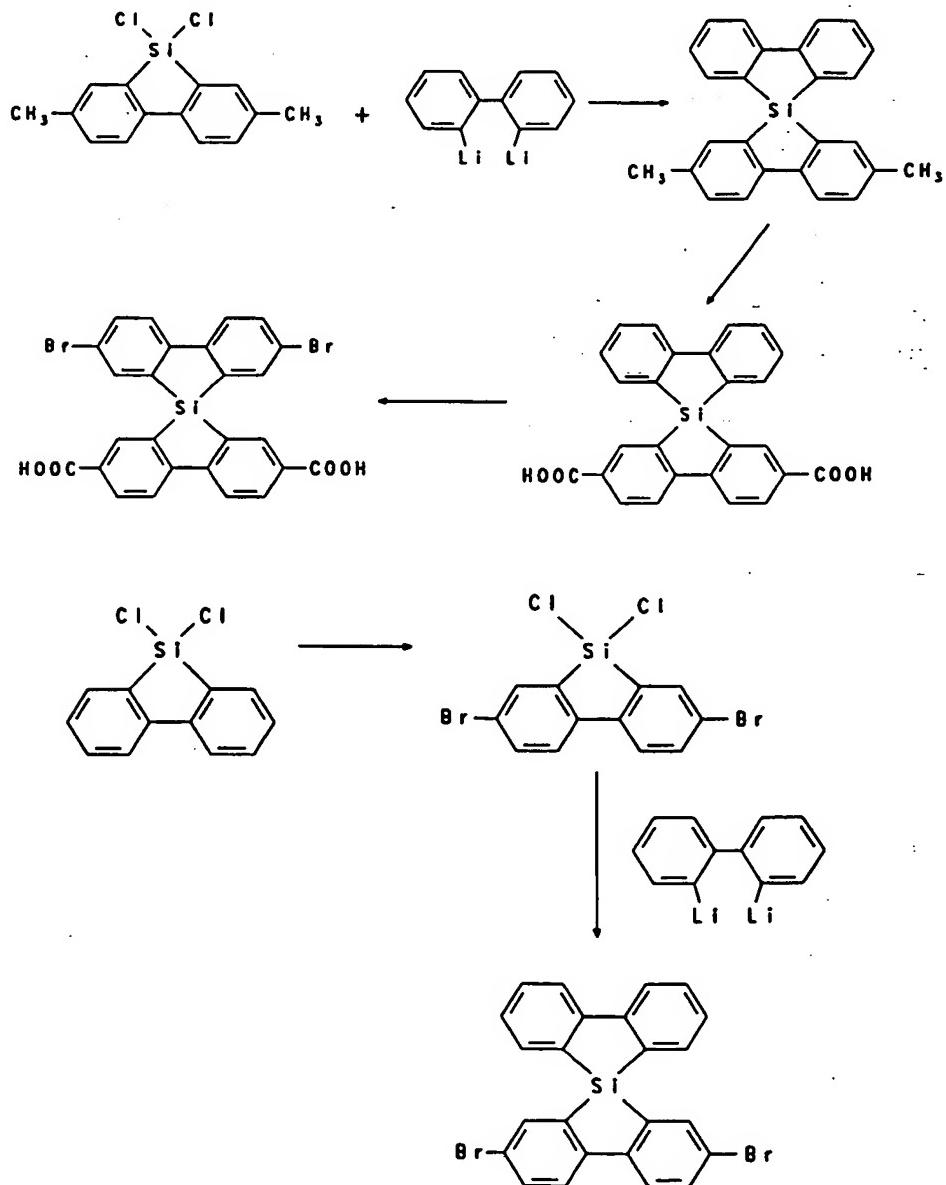


Die Herstellung von Heterospiroverbindungen der Formel (IIIa) kann beispielsweise ausgehend von einer Tetrahalogenierung in den Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobi-9-silafluorens und anschließender Substitutionsreaktion erfolgen, die von analogen C-Spiroverbindungen bekannt (siehe z.B. US 5,026,894) oder über eine Tetraacetylierung der Positionen 2,2',7,7' des 9,9'-Spirobi-9-silafluorens mit anschließender C-C-Verknüpfung nach Umwandlung der Acetylgruppen in Aldehydgruppen oder Heterocyclenaufbau nach Umwandlung der Acetylgruppen in Carbonsäuregruppen erfolgen.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIIb) kann beispielsweise analog zu denen der Formel (IIIa) erfolgen, wobei die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Umsetzung so gewählt werden, daß die Positionen 2,2' bzw. 7,7' funktionalisiert werden (siehe z.B. J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 1959, 72, 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 1978, 94, 306 und G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 1969, 52, 1202).

Die Herstellung von Verbindungen der Formel (IIIc) kann beispielsweise über eine Dibromierung in 2,2'-Stellung mit anschließender Diacetylierung in 7,7'-Stellung des 9,9'-Spirobi-9-silafluorens und anschließender Umsetzung analog zu der der Verbindungen (IIIa) erfolgen.

Verbindungen der Formel (IIIe)-(IIIf) sind beispielsweise herstellbar durch Wahl geeigneter substituierter Ausgangsverbindungen beim Aufbau des Spirosilabifluorens entsprechend den beiden folgenden Reaktionsschemata:



Darüber hinaus sind die dem Fachmann geläufigen Synthesesequenzen wie Nitrierung, Reduzierung, Diazotierung und Sandmeyer-Reaktion einzusetzen. Für die Synthese der Gruppen K<sup>1</sup>, L, M, N<sup>1</sup>, P, Q sei auf die entsprechenden Carbospiroverbindungen verwiesen.

Grundsätzlich ist es auch möglich, Oligo- oder Polymere mit den entsprechenden Spiroeinheiten einzusetzen, solange die Verbindungen in der Lage sind, in die Poren des nanokristallinen Halbleiters einzudringen. Solche Verbindungen sind in der EP-A 0 707 020; WO-A 96/17 036; DE-A 196 06 511; DE-A 196 14 971 und DE-A 196 15 128 beschrieben; auf diese Schriften wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen, ihre Offenbarung gilt durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

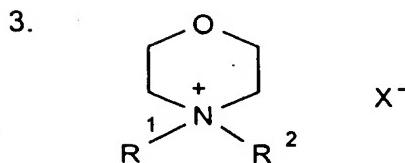
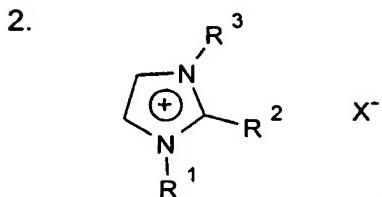
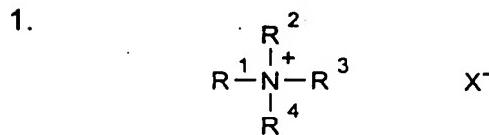
Das in der Elektrolytflüssigkeit gelöste Lochleitermaterial dient in einer erfindungsgemäßen photovoltaischen Zelle aufgrund seines Redox-Potentials als reine Relais-Substanz für den Ladungstransport. Durch Transfer eines Elektrons aus dem Grundzustand einer erfindungsgemäßen Lochleiterverbindung an das oxidierte Farbstoffmolekül wird der Grundzustand des Halbleiters bzw. Sensibilisatorfarbstoffs regeneriert. An der Gegenelektrode wird durch einen weiteren Elektronentransfer von der Elektrode an das Lochleitermolekül der Grundzustand dieses Moleküls regeneriert.

Bei der Wahl des Lösungsmittels für den Elektrolyten müssen mehrere Eigenschaften berücksichtigt werden. Gewünscht sind Lösungsmittel mit niedriger Viskosität und niedrigem Dampfdruck; in der Praxis will man einen Kompromiß zwischen Viskosität und Dampfdruck. Das Lösungsmittel sollte auch über einen Potentialbereich von 3,0 V, nämlich mindestens von +1,5 V bis -1,5 V, gemessen gegen eine wäßrige gesättigte Kalomelelektrode, stabil gegen Redoxreaktionen sein. Bevorzugt sind Lösungsmittel, deren anodischen Grenzpotentiale noch positiver sind. Besonders bevorzugt sind Lösungsmittel, deren anodisches

Grenzpotential gleich oder über 2,5 V liegt. Beispiele geeigneter Lösungsmittel, auf die sich die Erfindung keineswegs beschränkt, sind Acetonitril, Glutarodinitril, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Chlorbenzol und 3-Methyl-2-oxazolidinon sowie deren Mischungen miteinander oder mit anderen Lösungsmitteln.

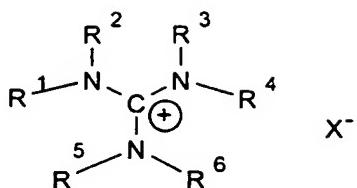
Die Konzentration einer erfindungsgemäßen Lochleiterverbindung im Elektrolyten beträgt üblicherweise 0,1 - 3,0 M (M = Mol/l), vorzugsweise 0,2 - 1,0 M. Vorzugsweise kann zusätzlich zur neutralen, reduzierten Form der Verbindung das oxidierte Radikalkation in der Elektrolytlösung vorkommen, beispielsweise durch Zugabe von Anfang an. In diesem Fall beträgt die Konzentration der oxidierten Form vorzugsweise 0,001 - 0,2 M, besonders bevorzugt 0,02 - 0,1 M.

Es ist weiterhin bevorzugt, dem Elektrolyten ein Leitsalz zur Erhöhung der Leitfähigkeit beizumischen. Beispiele geeigneter Leitsalze, auf die sich die Erfindung nicht beschränkt, sind:



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

5.



wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

- $R^{1-6}$  sind gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, die auch teil- oder perfluoriert sein kann, und
- X ist ein Anion, vorzugsweise  $\text{ClO}_4^-$ , Triflat oder Bistriflylimid.

Die erfindungsgemäße photovoltaische Zelle enthält als lichtabsorbierende Schicht vorzugsweise einen Halbleiter, der vorzugsweise eine sehr große Bandlücke, besonders bevorzugt mindestens 3,0 eV, besonders bevorzugt über 3,0 eV, aufweist.

Damit eignen sich vorzugsweise Metalloxid-Halbleiter, insbesondere die Oxide der Übergangsmetalle, sowie der Elemente der dritten Hauptgruppe und der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe (des periodischen Systems der Elemente) von Titan, Zirkon, Hafnium, Strontium, Zink, Indium, Yttrium, Lanthan, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, aber auch Oxide von Zink, Eisen, Nickel oder Silber, Perovskite wie  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ , oder Oxide von anderen Metallen der zweiten und dritten Hauptgruppe oder Mischoxide oder Oxidgemische dieser Metalle. Es kann aber auch jedes andere Metalloxid mit Halbleitereigenschaften und großem Energieabstand (Bandlücke) zwischen Valenzband und Leitungsbau verwendet werden.

Besonders bevorzugt als Halbleitermaterial ist Titandioxid.

Der Halbleiter weist vorzugsweise einen Rauheitsfaktor von größer als 1, besonders bevorzugt von größer als 20, ganz besonders von größer als 150 auf.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Der Rauheitsfaktor ist definiert als das Verhältnis einer wirklichen/effektiven Oberfläche zur Fläche der Projektion dieser Oberfläche eines Körpers, in diesem Fall also der Oberfläche des Halbleiters.

Der Rauheitsfaktor kann z.B. durch gravimetrische Adsorptionsmethoden bestimmt werden, wie z.B. in F. Kohlrausch, Praktische Physik, Band 1, S. 397 (Stuttgart: B.G. Teubner, 1985) beschrieben wird. Im allgemeinen beträgt die Größe der Poren 5-200 nm, vorzugsweise 10-50 nm.

Ein Verfahren zum Herstellen von polykristallinen Metalloxid-Halbleiterschichten mit dem Sol-Gel-Verfahren (beschrieben in Einzelheiten z. B. in Stalder und Augustynski, J. Electrochem. Soc. 1979, 126, 2007), wo beim Verfahrensschritt der Hydrolyse des Metall-Alkoholats die prozentuale relative Feuchtigkeit der Umgebungsatmosphäre in einem Bereich von 30 % bis 80 % liegen kann und innerhalb von  $\pm 5\%$ , vorzugsweise  $\pm 1\%$ , konstant gehalten wird, ergibt Metalloxid-Halbleiterschichten, mit denen in erfindungsgemäßen photovoltaischen Zellen eine besonders hohe elektrische Ausbeute erzielt werden kann.

Die rauhe Oberfläche mit polykristalliner Struktur bietet eine um den Rauheitsfaktor größere Fläche für eine, vorzugsweise, monomolekulare Oberflächenschicht des Chromophors. Damit wird erreicht, daß das auf eine Fläche bestimmter Größe einfallende Licht mit bedeutend höherer Ausbeute in elektrische Energie gewandelt wird. Der Halbleiter kann als für den einfallenden Lichtstrom durchsichtig betrachtet werden. Licht wird aber teilweise auf der Oberfläche reflektiert und gelangt z. T. auf benachbarte Oberflächen. Das in den Halbleiter eindringende und nicht absorbierte bzw. gewandelte Licht trifft z. T. direkt und zu einem anderen Teil indirekt und zu einem weiteren Teil indirekt nach Totalreflexion an der Oberfläche, auf der Austrittsseite auf Chromophormoleküle, womit es gelingt, eine bedeutend höhere Lichtausbeute zu erzielen.

Als Beispiel für die Herstellung einer Titanoxydschicht ( $TiO_2$ ) mit hohem Rauheitsfaktor auf einem Titansubstrat, wird nachfolgend das Sol-Gel-Verfahren

beispielhaft beschrieben.

Das Titansubstrat aus reinem Titanium von etwa 99,5 % Reinheit wird zuerst während etwa 30 Minuten in etwa 18 %iger kochender HCl gereinigt. Die Titan-Ethoxyd-Lösung kann z. B. durch die Lösung von 21 mMol TiCl<sub>4</sub> in 10 ml sehr reinem Ethanol (puriss.) erhalten werden. Diese Lösung wird dann mit sehr reinem Methanol (puriss.) verdünnt, um eine Titankonzentration im Bereich von etwa 25 bis 50 mg/ml zu erhalten. Auf das Titansubstrat gibt man einen Tropfen der Lösung und das Titan-Alkoxid wird bei Raumtemperatur während ca. 30 Minuten bei einer Feuchtigkeit von 48 ± 1 % hydrolysiert. Danach wird das Substrat mit der hydrolysierten Schicht während ca. 15 Minuten auf ca. 450°C erhitzt. Dieser Prozeß wird mehrmals wiederholt. Nach 10- bis 15-maliger Wiederholung hat die TiO<sub>2</sub>-Schicht eine Dicke von etwa 20 µm erreicht. Danach wird das Substrat mit der Schicht bei etwa 500°C während etwa 30 Minuten in einer Rein-Argon-Atmosphäre (z. B. 99,997 %) ausgeheizt. Die so hergestellte TiO<sub>2</sub>-Schicht hat einen Rauheitsfaktor im Bereich von 200. Derartige Metalloxyd-Halbleiter-Schichten (auch anderer Metalle) können nach analogen Verfahren auf anderen Substraten erzeugt werden. Die oberen Schichten des Halbleiters können gegebenenfalls, wie z. B. in der WO-A 91/16719 beschrieben, mit einem divalenten oder trivalenten Metall dotiert sein.

Die Empfindlichkeit, d. h. die photoelektronische Ausbeute für sichtbares Licht, also auch für Sonnenlicht, kann erhöht werden, indem auf der Oberfläche des Halbleiters sog. Chromophore, auch Sensibilatoren oder Dyes genannt, als Ladungsträger chemisch an- oder eingelagert (chemisorbiert) werden. Die beiden Funktionen der Lichtabsorption und der Ladungsträger-Trennung sind bei diesen photoelektronischen Systemen getrennt. Die Lichtabsorption wird vom Chromophor im Oberflächenbereich übernommen, und die Trennung der Ladungsträger erfolgt an der Grenzschicht Halbleiter/Chromophor.

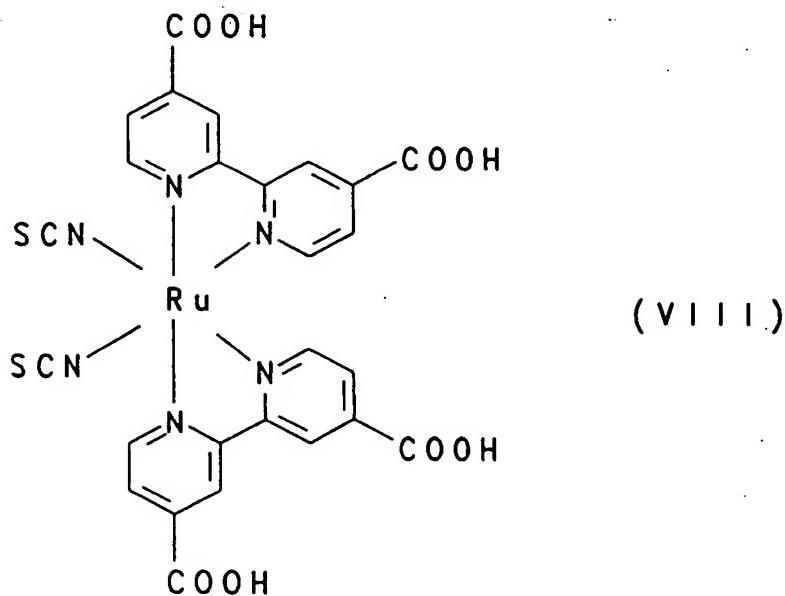
Verschiedene Chromophore haben unterschiedliche spektrale Empfindlichkeiten. Die Wahl des Chromophors kann somit der spektralen Zusammensetzung des Lichts der Lichtquelle angepaßt werden, um die Ausbeute möglichst zu vergrößern.

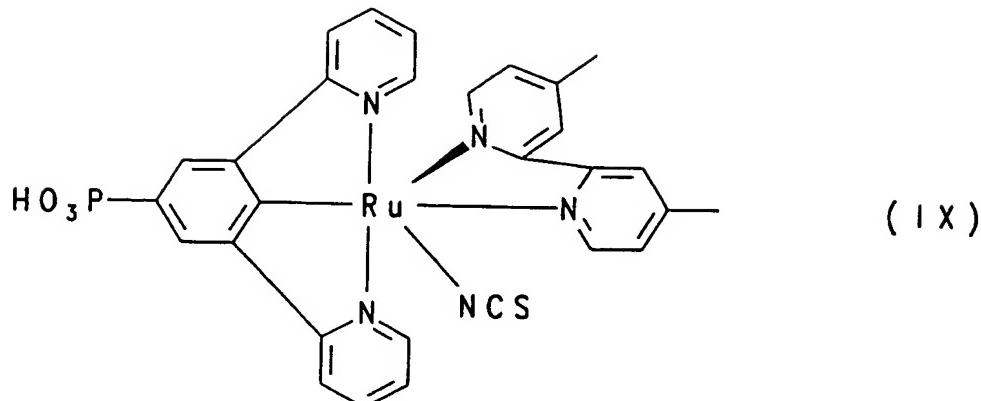
Als Chromophore, d. h. Sensibilisatoren, eignen sich insbesondere die Komplexe von Übergangsmetallen vom Typ Metall ( $L_3$ ), Metall ( $L_2$ ) von Ruthenium und Osmium (z. B. Ruthenium-tris-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarbonsäure) und deren Salze, Ruthenium cis diaqua bipyridyl Komplexe, wie Ruthenium cis-diaqua bis(2,2'bipyridyl-4,4'dicarboxylate) sowie Porphyrine (z. B. Zink tetra (4-carboxyphenyl) Porphyrin) und Cyanide (z. B. Eisen-Hexacyanid-Komplexe) und Phthalocyanine.

Die Chromophore können im Bereich der Oberfläche des Metalloxyd-Halbleiters chemisorbiert, adsorbiert oder sonstwie fest angelagert sein. Günstige Resultate wurden beispielsweise mit Chromophoren erzielt, die mit Carbonsäure- oder Phosphonsäure-Liganden an die Oberfläche des Metalloxid-Halbleiters gebunden sind.

Geeignete Chromophore sind beispielsweise in Chem. Rev. 1995, 49-68 beschrieben.

Besonders bevorzugt sind Ruthenium-tris-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarbonsäure), deren Salze und die Chromophore (VIII) und (IX),





deren Synthese und Eigenschaften in J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1995, 65 beschrieben sind.

Das Aufbringen des Chromophors, beispielsweise Ruthenium-tris-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarbonsäure) oder ein Salz davon, erfolgt z. B. durch Eintauchen des Substrats mit der Oxidschicht in eine Lösung, beispielsweise eine wäßrige oder alkoholische, vorzugsweise ethanolische, während etwa einer Stunde. Die Konzentration der Lösung ist vorzugsweise 0,1 bis 10 molar, besonders bevorzugt 1 bis 5 molar, beispielsweise 2 molar. Andere Chromophore lassen sich nach analogen Verfahren auf Titanoxid oder andere Metalloxid-Halbleiter aufbringen.

Als Elektrode 15 eignen sich stabile, metallisch leitende Substanzen, z. B. Au, Ag, Pt, Cu, oder andere Metalle. Es können aber auch für einige Anwendungen vorzugsweise lichtdurchlässige leitfähige Substanzen, wie dotierte Metalloxide, z. B. Indium-Zinn-Oxid, Sb-dotiertes Zinnoxid oder Al-dotiertes Zinkoxid, verwendet werden.

Die Elektrode kann, wie in der EP-A 0 333 641 beschrieben, auf ein transparentes Substat, z. B. Glas, aufgebracht werden und mit der Elektrolytschicht verbunden sein.

Gegebenenfalls kann die Elektrode auch, wie in der WO-A 93/19479 beschrieben,

Die erfindungsgemäße Zelle kann auch Teil einer Tandemzelle sein; bei solchen Vorrichtungen wandeln mehrere Teilzellen Licht aus unterschiedlichen Spektralbereichen in elektrische Energie um.

Die erfindungsgemäße Zelle wird als Photozelle verwendet, d. h., sie dient zum Erzeugen von elektrischer Energie aus Licht. Vorzugsweise handelt es sich um eine Solarzelle, d. h. eine Vorrichtung zum Erzeugen elektrischer Energie aus Sonnenlicht.

Auf den Inhalt der prioritätsbegründenden deutschen Patentanmeldung 197 11 713.9 mit dem Titel "Photovoltaische Zelle", sowie auf den Inhalt der Zusammenfassung der vorliegenden Anmeldung wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen, beide gelten durch Zitat als Bestandteil dieser Anmeldung.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

### Synthesebeispiele

#### Beispiel 1

##### 9,9'-Spirobifluoren (1)

7,63 g Magnesiumspäne und 50 mg Anthracen wurden in 100 ml trockenem Diethylether in einem 1l Dreihalskobel mit Rückflußkühler unter Argon vorgelegt und mit 75 g 2-Brombiphenyl gelöst in 60 ml trockenem Diethylether umgesetzt. Anschließend wurden 56,77 g 9-Fluorenon gelöst in 500 ml trockenem Diethylether unter Röhren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 2 Stunden weiter gekocht. Der ausgefallene gelbe Magnesiumkomplex wurde abgesaugt und mit Ether gewaschen. Der abfiltrierte gelbe Magnesiumkomplex wurde dann in einer Lösung aus 48 g Ammoniumchlorid in 800 ml Eiswasser hydrolysiert .Nach 60 min. Röhren

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

wurde das gebildete Fluorenol abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und trockengesaugt. Das getrocknete Produkt wurde dann in ca. 800 ml Eisessig unter Zugabe von 3 ml HCl conc. aufgenommen und nach Erhitzen 2 h am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung wurde das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde einmal aus Aceton umkristallisiert. Man erhielt 86 g 9,9'-Spirobifluoren als farblose Kristalle (82 % Ausbeute).

### Beispiel 2

#### Synthese von 2,2',4,4',7,7'-Hexabromo-9,9'-spirobifluoren (2)

Zu einer Lösung von 3,16 g (10 mmol) 9,9'-Spirobifluoren in 20 ml Methylenchlorid wurden 200 mg wasserfreies FeCl<sub>3</sub> gegeben und mit Ultraschall behandelt. Der Reaktionskolben wurde mit Al-Folie vor Lichtzutritt geschützt. Anschließend wurden in der Siedehitze 9,85 g (3,15 ml, 62 mmol) Brom in 5 ml Methylenchlorid innerhalb von 15 min zugetropft. Die Lösung wurde weitere 20 h am Rückfluß gekocht und mit Ultraschall behandelt. Nach Abkühlung wurde mit Petrolether versetzt und abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wurde aus THF / Methanol umkristallisiert und 5 h bei 80°C getrocknet. Ausbeute 6,15 g (77 %) farblose Kristalle.

### Beispiel 3

#### 2,2',7,7'-Tetrajod-9,9'-spirobifluoren (3)

In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr wurden 3,16 g (10 mmol) 9,9'-Spirobifluoren, gelöst in 30 ml Chloroform, bei Raumtemperatur mit 5,8 g (22,8 mmol) Iod versetzt und anschließend 10,75g (25 mmol) Bis-(trifluoracetoxy)-iodbenzol zugegeben. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich auf ca 40°, unter Bildung eines hellen Niederschlags. Nach 1,5 h wurde das bereits ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Chloroform nachgewaschen und getrocknet.

Die Chloroformlösungen wurden vereinigt und nacheinander mit gesättigter Natriumsulfatlösung, gesättigter Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde eingeengt und eine zweite Produktfraktion erhalten. Beide Produktfraktionen wurden vereinigt, in Aceton aufgekocht und nach Abkühlung abgesaugt. Man erhielt 2,2',7,7'-Tetrajod-9,9'-spirobifluoren als feinkristallines farbloses Pulver mit 8,1 g in nahezu quantitativer Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 6.98 (d,  $J = 1,48$  Hz, 4 H, H-1,1',8,8'); 7.54 (dd,  $J = 7.88, 1.48$  Hz, 4 H, H-3,3',6,6'); 7.72 (d,  $J = 7.88$  Hz, 4 H, H-4,4',5,5').

#### Beispiel 4

##### 2,2',7,7'-Tetrakis-(diphenylamino)-9,9'-spirobifluoren (4)

Zu einem Gemisch (5,01 g, 6,11 mmol), Diphenylamin (5,36 g, 31,7 mmol), aktiviertem Kupfer (1,52 g, 23,9 mmol), Kaliumcarbonat (6,60 g, 47,8 mmol) und 18-crown-6 (499 mg, 1,89 mmol) in einem 100 mL-Dreihalskolben mit Rückflußküller und Stickstoffventil wurden 25 mL o-Xylo gegeben und das Reaktionsgemisch 82 h zum Rückfluß erhitzt, wobei sich der Ansatz braun färbte. Das festgewordene Reaktionsgemisch wurde solange in 15 mL Toluol erhitzt, bis es wieder flüssig war. Danach wurde abfiltriert und der feste anorganische Rückstand noch mit 15 mL Toluol gewaschen. Filtrat und Rückstand wurden getrennt voneinander aufgearbeitet.

Der getrocknete anorganische Rückstand wurde in 20 mL Wasser aufgekocht, wobei sich die anorganischen Salze auflösten. Nach Abkühlen auf RT wurde der Rückstand abgesaugt und nach dem Trocknen in 20 mL Toluol gelöst. Man erhitzte zum Rückfluß (15 min), ließ abkühlen, saugte ab und wusch den Rückstand (Kupfer) mit 15 mL Toluol. Das Filtrat wurde eingeengt und der getrocknete organische Rückstand in 15 mL Aceton 5 min gekocht. Nach Abkühlen im Eisbad wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Aceton gewaschen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Rohausbeute der ersten Fraktion betrug

1,48 g.

Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeengt, und der feste Rückstand 30 min in 15 mL Aceton gekocht. Nach Abkühlen im Eisbad wurde abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Das Rohprodukt wurde im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Rohausbeute der zweiten Fraktion betrug 2,07 g. Insgesamt betrug die Rohausbeute 3,55 g (3,60 mmol, 59 %).

Zur weiteren Reinigung wurden die beiden Fraktionen vereinigt und in der Wärme in Chloroform gelöst. Man saugte zweimal durch eine G4-Fritte, um fein verteiltes Kupfer abzutrennen. Das Filtrat wurde eingeengt, und der getrocknete Rückstand mit 3 – 4 Tropfen Hydrazinhydrat in 20 mL Diethylether 15 min gekocht. Nach Abkühlen im Eisbad wurde abgesaugt und gewaschen. Anschließend wurde zur Kristallisation der Feststoff in Chloroform aufgenommen und in der Siedehitze mit Diethylether gefällt. Nach Abkühlen im Eisbad wurde der ausgefallene, teilkristalline, hellgelbe Feststoff abgesaugt und mit Diethylether gewaschen. Das Reinprodukt wurde im Vakuum bei 80°C getrocknet.

Ausbeute: 2,81 g (2,85 mmol, 47 %), leicht gelblich gefärbtes Pulver bzw. Nadelchen.

### Beispiel 5

#### 2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-p-methoxyphenylamin)-9,9'-spirobifluoren (5)

Zu einem Gemisch der Substanz aus Beispiel 3 (5,01 g, 6,11 mmol), 4,4'-Dimethoxy-diphenylamin (7,26 g, 31,7 mmol), aktiviertem Kupfer (1,52 g, 23,9 mmol), Kaliumcarbonat (6,60 g, 47,8 mmol) und 18-krone-6 (499 mg, 1,89 mmol) in einem 100 mL-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Stickstoffventil wurden 25 mL o-Xylo gegeben und das Reaktionsgemisch 70 h am Rückfluß gekocht, wobei der Ansatz eine rötliche Färbung annahm.

Man saugte den anorganischen Rückstand ab und wusch so lange mit o-Xylo nach, bis die Waschlösung farblos war. Anschließend wurde das Filtrat bis zur Trockne

eingeengt. Im folgenden wurden die beiden Fraktionen getrennt voneinander aufgearbeitet.

Die Reaktionslösung wurde bis zur Trockne eingeengt, der feste Rückstand in 10 mL Methanol aufgenommen und gekocht. Hierbei entstand eine klebrige, zähflüssige Masse. Der Feststoff wurde abgesaugt, scharf getrocknet und in 40 mL Methanol unter Zugabe von 2 Tropfen Hydrazinhydrat für ca. 3 h gekocht. Man saugte ab, wusch nach und löste in der Siedehitze in Aceton (nicht gelöste Substanz wurde abfiltriert). Danach gab man diese Lösung unter Rühren zu 250 mL kaltem Methanol. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abgesaugt, gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Rohausbeute betrug 5,21 g (4,25 mmol, 70 %).

290 mg ließen sich noch durch folgende Aufarbeitung isolieren. Zum getrockneten, anorganischen Rückstand gab man 20 mL Wasser und kochte ca. 10 min, wobei sich die anorganischen Salze auflösten. Nach Abkühlen auf RT wurde abgesaugt und der feste Rückstand (Kupfer und Produkt) in 10 mL Aceton 20 min gerührt. Man saugte ab und engte die Mutterlauge ein. Danach wird der getrocknete Feststoff in 5 mL Methanol aufgenommen und unter Zugabe von 2 Tropfen Hydrazinhydrat ca. 20 min gekocht. Man saugte ab, wusch nach und trocknete im Vakuum bei 50 °C. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt ca. 2 h in einer Mischung aus 50 mL Methanol und 5 mL Aceton gekocht. Nach Abkühlen im Eisbad wurde abgesaugt, mit Methanol gewaschen, getrocknet und 2 h in einer Mischung aus 50 mL Isopropanol und 5 mL Aceton gekocht. Nach Abkühlen im Eisbad saugte man ab, wusch mit Isopropanol nach und kochte den getrockneten Feststoff 2 h in 60 mL Hexan. Im folgenden wurde die Lösung vom ungelösten Feststoff immer heiß abgesaugt. Danach kochte man 1,5 h in einer Mischung aus 75 mL Hexan und 6 mL Aceton. Nach Absaugen und Waschen mit Hexan wurde im Vakuum getrocknet. Anschließend kochte man in 75 mL Heptan 4 h unter Zugabe von 3 Tropfen Hydrazinhydrat. Danach wurde abgesaugt, gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet.

## Anwendungsbeispiele

### Beispiel 6

Zur Präparation einer erfindungsgemäßen photovoltaischen Zelle wurde eine nach der Sol-Gel-Methode hergestellte nanokristalline Dispersion von TiO<sub>2</sub> mittels Siebdruck auf einen leitfähigen, mit fluordotiertem Zinndioxid beschichteten Glasträger aufgetragen und im Luftstrom bei ca. 450°C 30 Minuten getempert. Die Dicke der TiO<sub>2</sub> Schicht betrug ca. 5 µm. Als Sensibilisator wurde eine Monolage Tris-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarbonsäure)-ruthenium(II)chlorid aus einer 5 x 10<sup>-3</sup> M wäßrigen Lösung bei pH 4 adsorbiert. Als Elektrolyt wurde eine 250g / l Lösung von N,N'-Diphenyl-N,N'-bis (3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'diamin (TPD) in einem 4:1 Volumenverhältnis Gemisch von Toluol und Acetonitril mit 100 g/l Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat als Leitsalz verwendet. Die Gegenelektrode bestand aus einem F-dotierten SnO<sub>2</sub> beschichteten Glassubstrat, das mit ca. 3 A... Platin beschichtet wurde.

Die so präparierte Zelle wurde kurzgeschlossen und mit monochromatischem Licht, erzeugt durch eine Hochdrucklampe mit Monochromator, bestrahlt. Die Anzahl der einstrahlenden Photonen wurde durch einen Photodetektor, der einen abgezweigten Teil des Strahls mißt, ermittelt und mit dem erzeugten Strom bei der Bestrahlungswellenlänge verglichen. Durch Teilen der Anzahl der erzeugten Elektronen durch die Anzahl der einstrahlenden Photonen wurde die sogenannte Integrated Photon to Current Efficiency (IPCE) als Funktion der Wellenlänge ermittelt. Es wurde eine IPCE bis 0,7% bei 440 nm gemessen.

### Beispiel 7

Eine Zelle wurde wie in Beispiel 6 beschrieben präpariert. Als Sensibilisator wurde RuL<sub>3</sub><sup>4-</sup> verwendet. Der Elektrolyt bestand aus einer 50 g/l Lösung der Substanz aus Beispiel 4 als Redoxsystem in Chloroform und ca. 25 g/l Diethylimidiazoliumtri-

fluorsulfonat (ImTfI) als Leitsalz. Die IPCE der Zelle betrug ca. 3% bei 440 nm. Bei Bestrahlung mit dem vollen Sonnenspektrum und 1000 W/m<sup>2</sup> betrug der Kurzschlußstrom ca. 165 µA/cm<sup>2</sup>.

### Beispiel 8

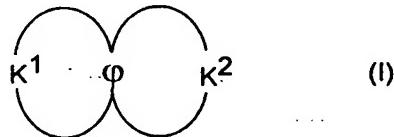
Eine Zelle wurde wie in Beispiel 6 beschrieben präpariert. Als Sensibilisator wurde Bis-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarbonsäure)-bis-thiocyanato-ruthenium(II)chlorid(VIII), das aus einer  $5 \times 10^{-4}$  molaren ethanolischen Lösung absorbiert wurde, verwendet. Der Elektrolyt bestand aus einer ca. 25 g/l Lösung der Substanz aus Beispiel 5 als Redoxsystem in Chloroform und ca. 25 g/l Ethylmethyimidazoliumtrifluorsulfonat (ImTfI) und ca. 10 g/l Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N als Leitsalzen. Die IPCE der Zelle (s. Abb. 2) betrug ca. 35% bei 440 nm. Bei Bestrahlung mit dem vollen Sonnenspektrum und 1000 W/m<sup>2</sup> betrug der Kurzschlußstrom ca. 5,6 mA/cm<sup>2</sup>. Der Gesamtwirkungsgrad für Energieumwandlung betrug ca. 2,5%.

### Beispiel 9

Eine Zelle wurde wie in Beispiel 6 beschrieben präpariert. Als Sensibilisator wurde Bis-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarbonsäure)-bis-thiocyanato-ruthenium(II)chlorid (VIII), das aus einer  $5 \times 10^{-4}$  molaren ethanolischen Lösung absorbiert wurde, verwendet. Der Elektrolyt bestand aus einer ca. 15 g/l Lösung von der Substanz aus Beispiel 5 als Redoxsystem in Glutaronitril und ca. 25 g/l Ethylmethyimidazoliumtrifluorsulfonat (ImTfI) als Leitsalz. Die IPCE der Zelle beträgt ca. 38% bei 440 nm. Bei Bestrahlung mit dem vollen Sonnenspektrum und 1000 W/m<sup>2</sup> betrug der Kurzschlußstrom ca. 5.5 mA/cm<sup>2</sup>. Der Gesamtwirkungsgrad für die Energieumwandlung betrug ca. 2,5%.

## Patentansprüche:

1. Photovoltaische Zelle, gekennzeichnet durch einen Elektrolyten, der eine Lochleiterverbindung als Redoxsystem enthält.
2. Zelle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lochleiterverbindung eine reversibel oxidierbare organische Verbindung mit einem ersten Oxidationspotential zwischen dem Grundzustand und 700 mV oberhalb des Grundzustands ist.
3. Zelle gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Lochleiterverbindung eine Spiro- oder Heterospiroverbindung der Formel (I) ist,

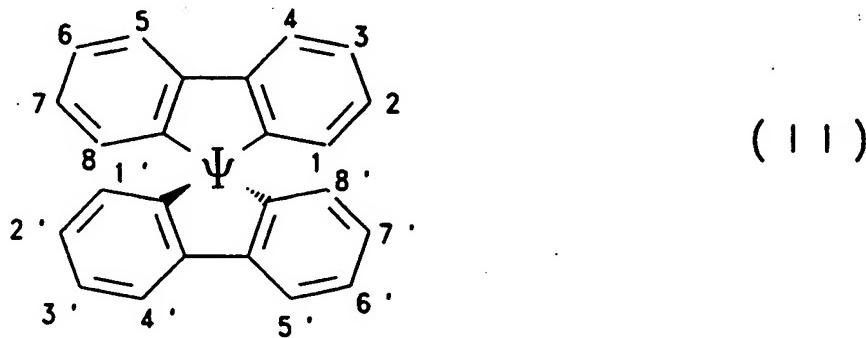


wobei

$\Psi$  C, Si, Ge oder Sn und

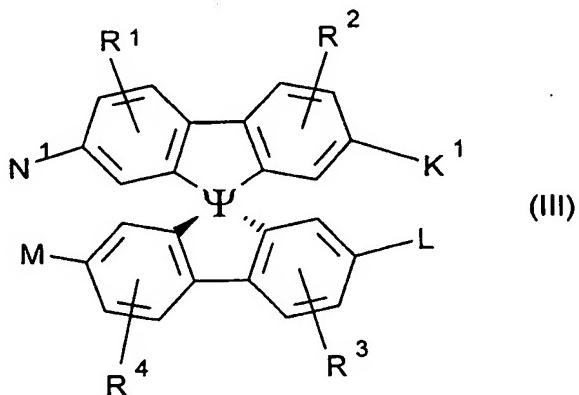
$K^1$  und  $K^2$  unabhängig voneinander konjugierte Systeme bedeuten.

4. Zelle gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Spiro- oder Heterospiroverbindung ein Spirofluorenderivat der Formel (II) ist,



wobei  $\Psi$  C, Si, Ge oder Sn ist und wobei die Benzogruppen unabhängig voneinander substituiert und/oder anelliert sein können.

5. Zelle gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das 9,9'-Spirobifluorenderivat eine Verbindung der Formel (III) ist,



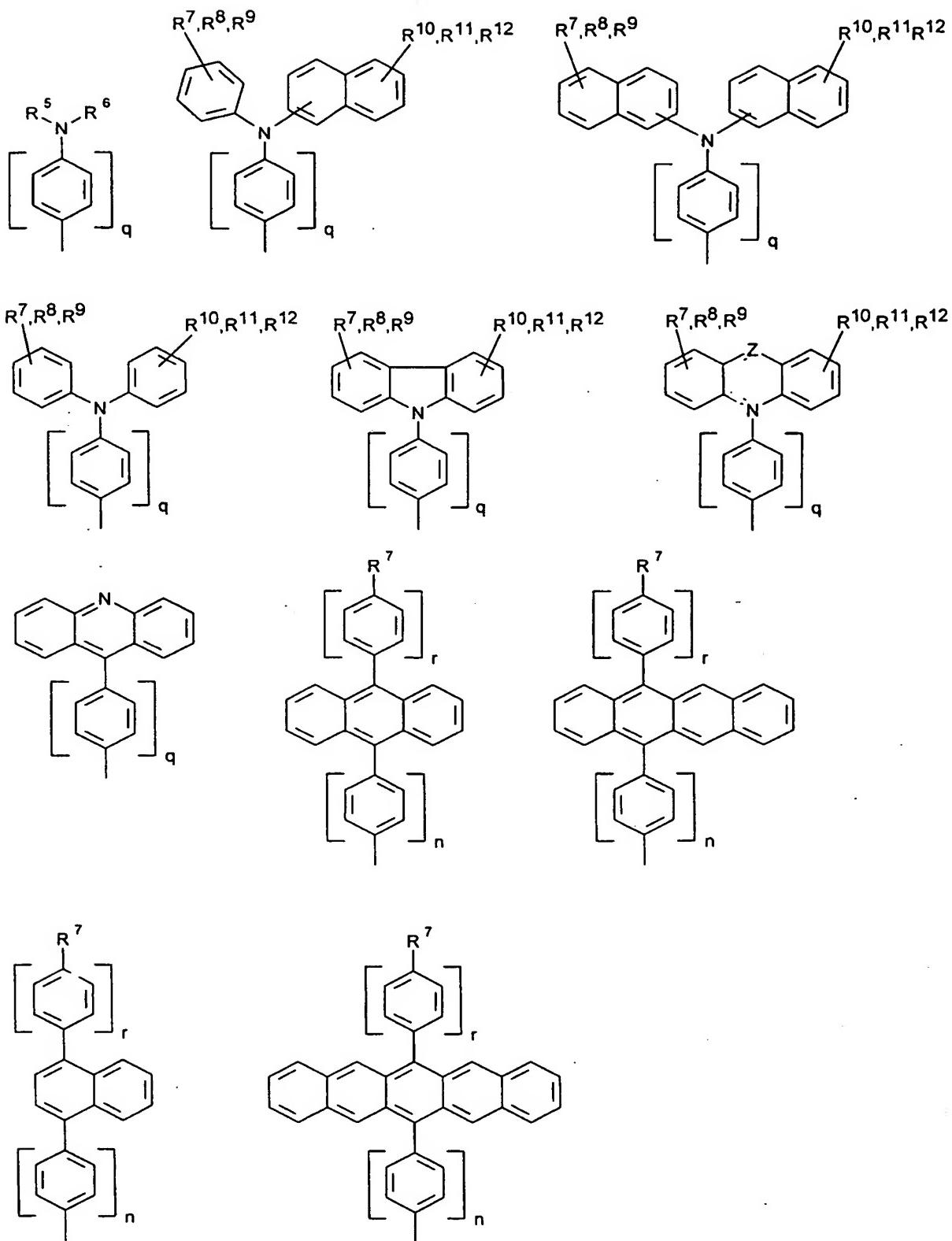
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

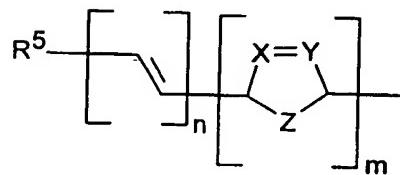
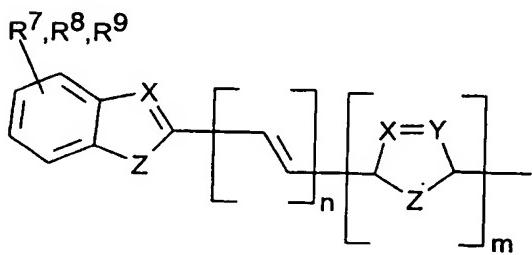
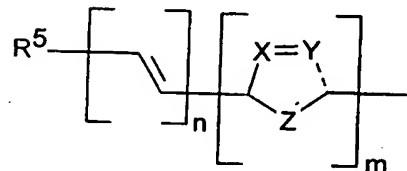
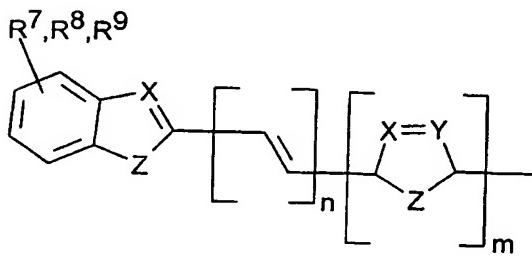
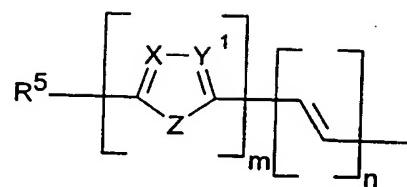
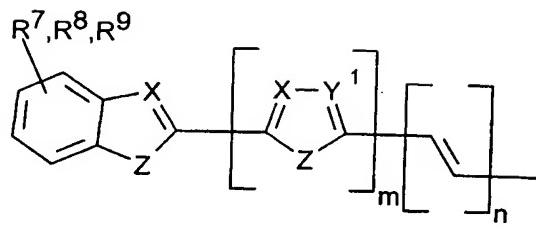
$\Psi$  ist C, Si, Ge oder Sn,

$K^1$ , L, M,  $N^1$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  sind gleich oder verschieden und bedeuten

- a) Wasserstoff,  $NO_2$ , -CN, -F oder -Cl,
- b) einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-,  $NR^5$  oder  $-Si(CH_3)_2$ - ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ , 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder
  - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder
- c) eine der folgenden Gruppen:

45





$X, Y^1$  sind jeweils gleich oder verschieden  $=CR^7-$  oder  $=N-$ ;

$Z$  ist  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR^5-$ ,  $-CRR-$ ,  $-CR=CR-$  oder  $-CR=N-$ ;

$R^5, R^6$  sind jeweils gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte und nicht an Stickstoff gebundene  $CH_2$ -Gruppen durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-O-CO-O-$  oder  $-Si(CH_3)_2$  ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ , Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder

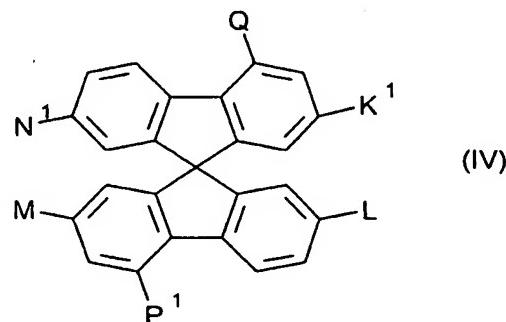
- b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können und/oder
- b4) R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> zusammen auch einen Ring bilden können;
- c) Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl;

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> sind gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff, -CN, -F, NO<sub>2</sub> oder -Cl
- b) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei
  - b1) eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -NR<sup>5</sup> oder -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- ersetzt sein können und/oder
  - b2) eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -CH=CH-, -C≡C-, Cyclopropan-1,2-diyl, 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen oder 1,3-Cyclopentylen ersetzt sein können und/oder
  - b3) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder Cl ersetzt sein können;
- c) Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, -O-Phenyl, -O-Biphenyl, -O-1-Naphthyl, -O-2-Naphthyl, -O-2-Thienyl, -O-2-Furanyl;

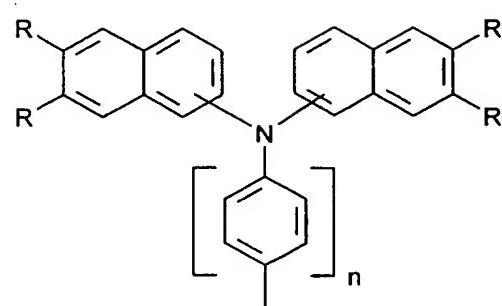
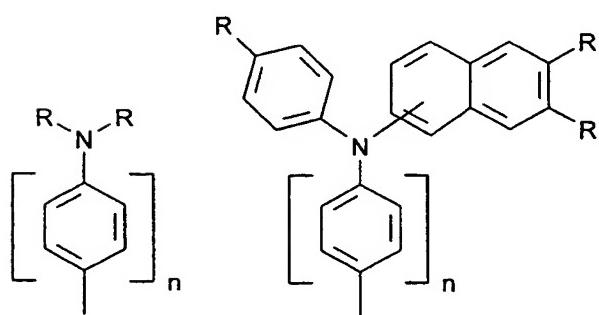
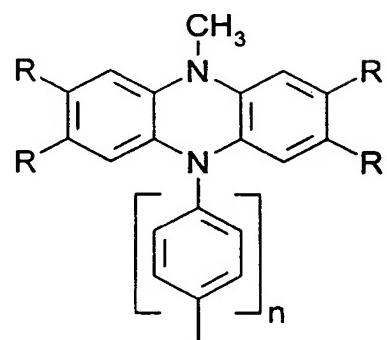
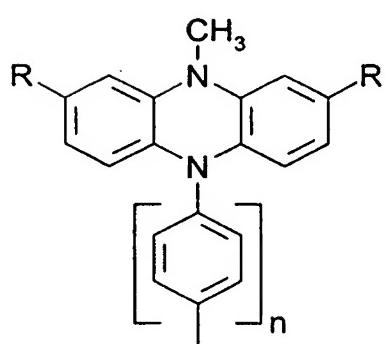
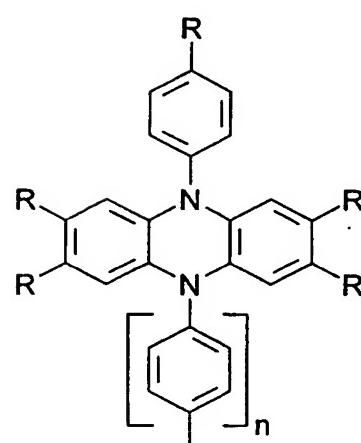
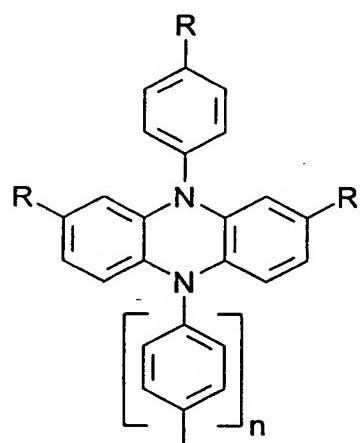
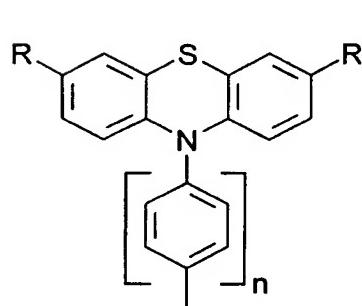
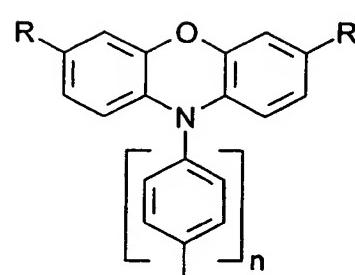
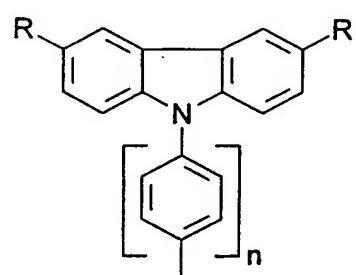
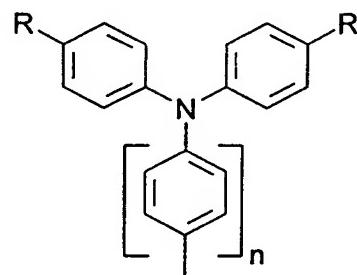
m, n, p, q, r sind jeweils gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6.

6. Zelle gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das 9,9'-Spirobifluorenderivat eine Verbindung der Formel (IV) ist,



wobei die Symbole folgende Bedeutungen haben:

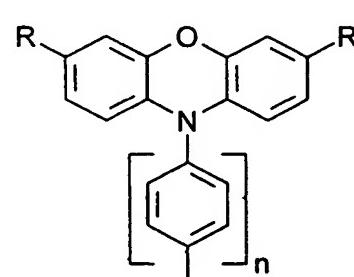
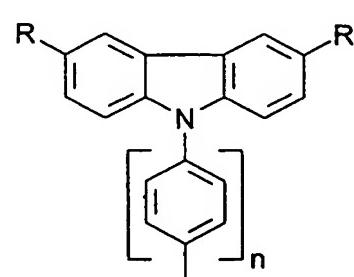
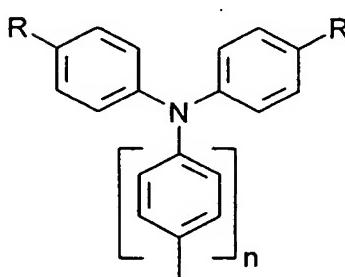
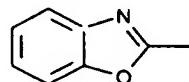
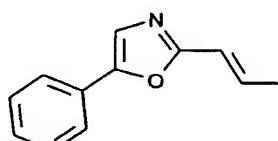
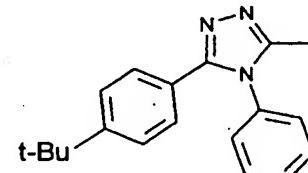
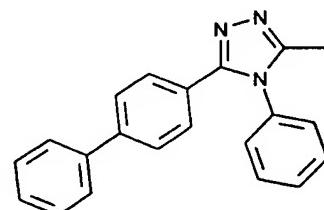
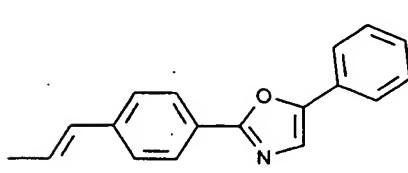
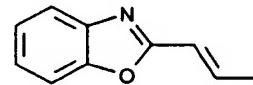
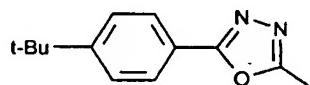
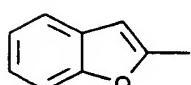
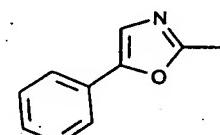
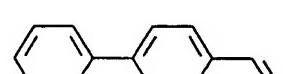
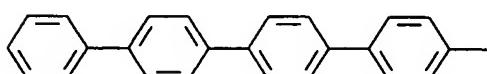
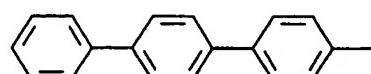
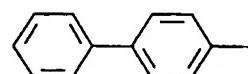
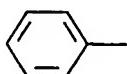
IV.a)  $K^1 = L = M = N^1 =$



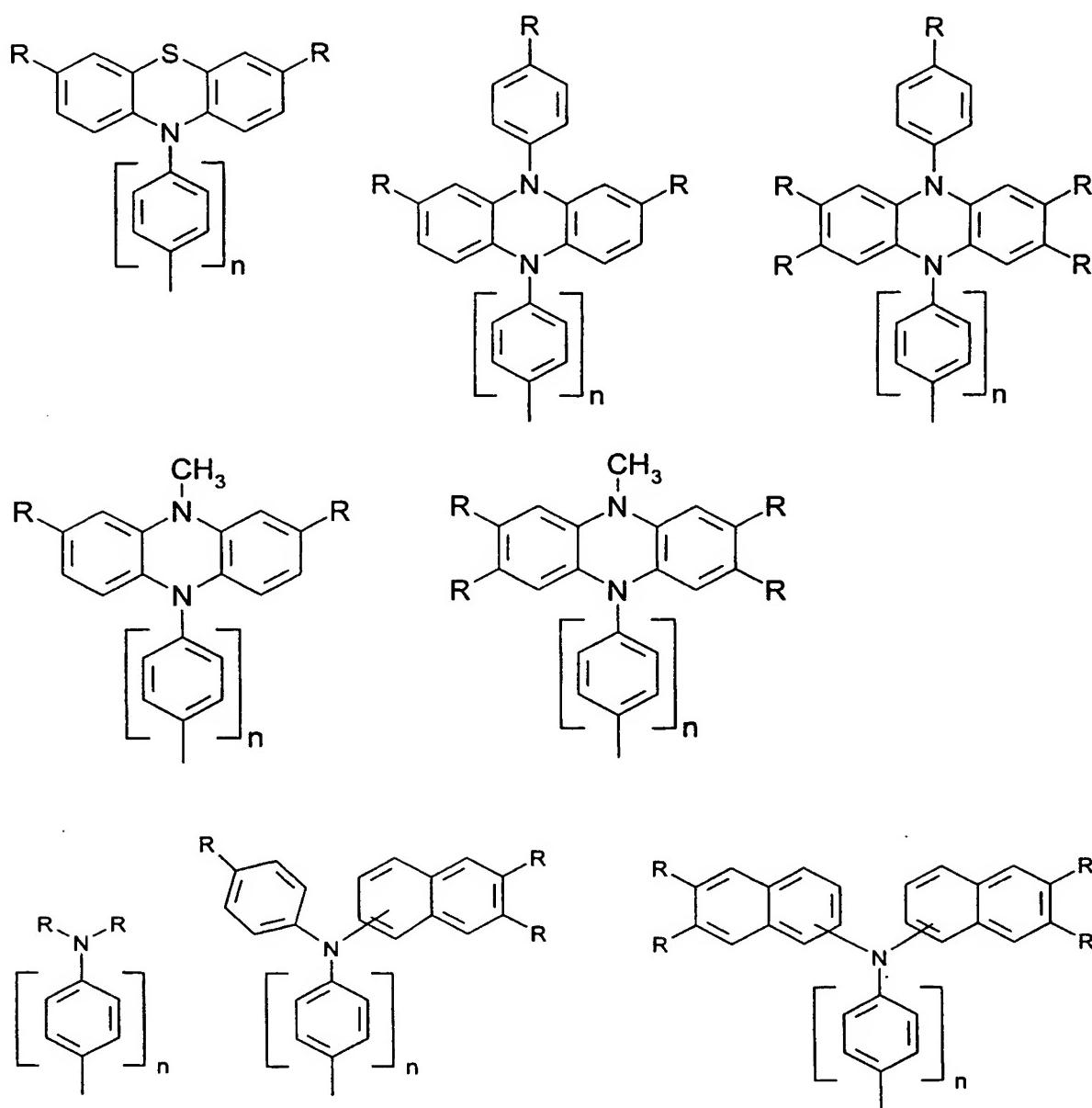
R      gleich oder verschieden H, Alkyl, -O-Alkyl, -S-Alkyl, mit jeweils 1 bis 20 C-Atomen, Phenyl, Biphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 2-Thienyl, 2-Furanyl, -O-Phenyl, -O-Biphenyl, -O-1-Naphthyl, -O-2-Naphthyl, -O-2-Thienyl, -O-2-Furanyl, wobei -O-Alkyl/Aryl, -S-Alkyl/Aryl, CN, NR<sub>2</sub> nicht an Stickstoff gebunden sein darf;

n      = 0,1,2,3,4.

und Q, P<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden und aus der Gruppe

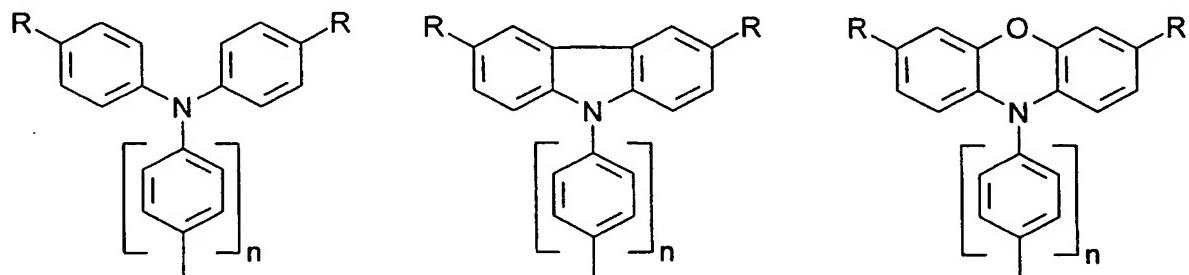


50

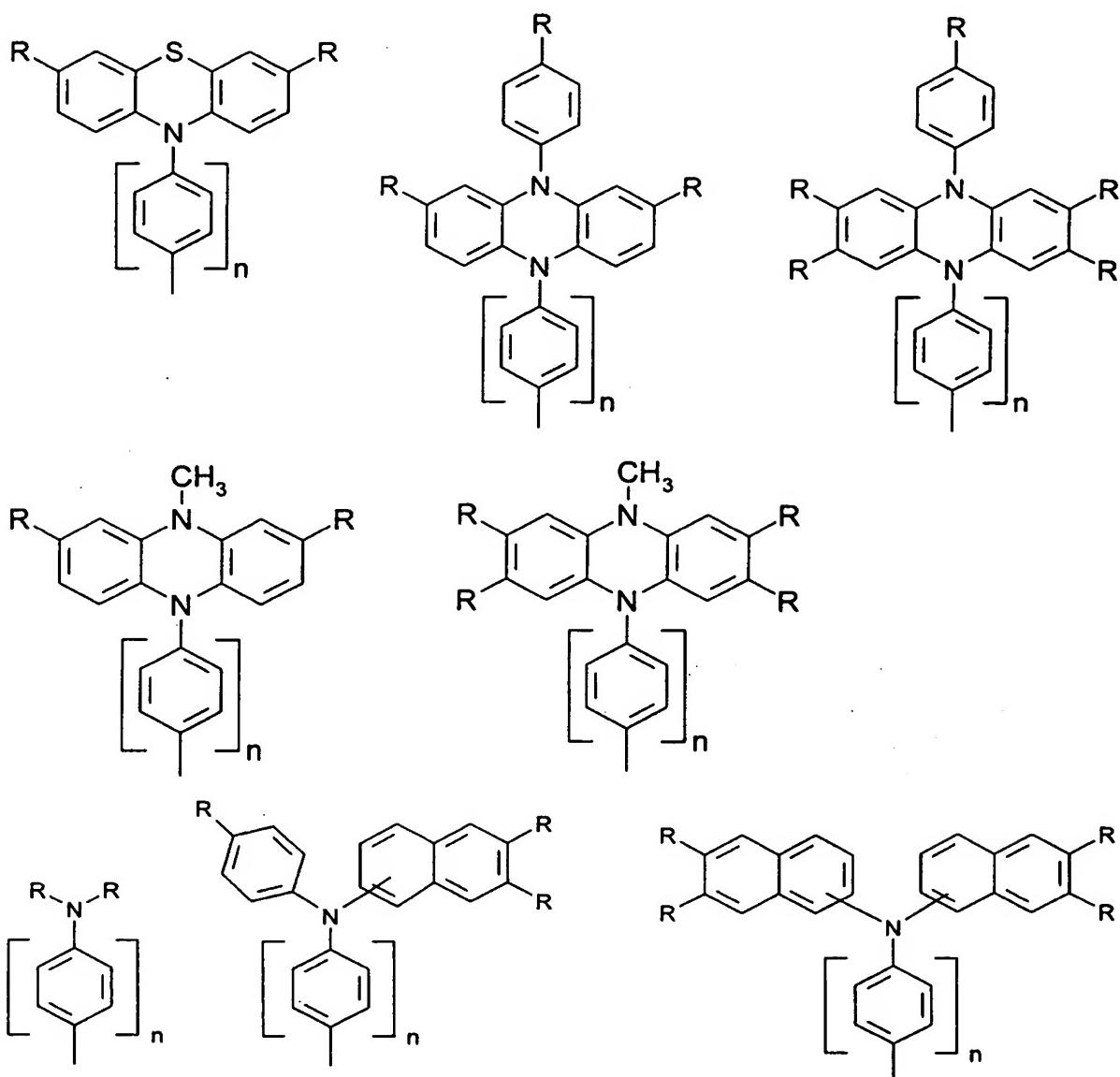


wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben

IV.b)  $K^1 = N^1$  und ist aus der Gruppe

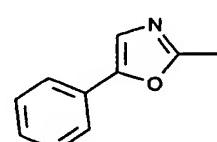
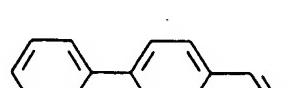
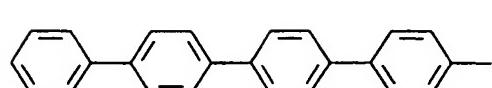
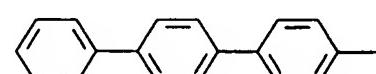
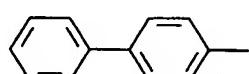
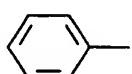


51

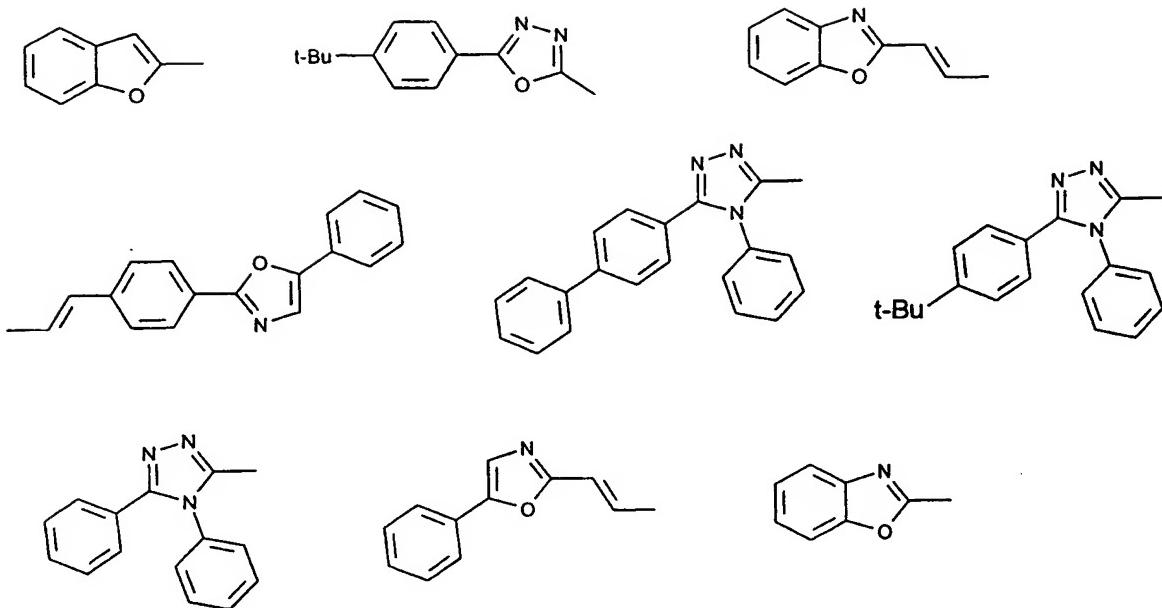


und L = M und ist aus der Gruppe

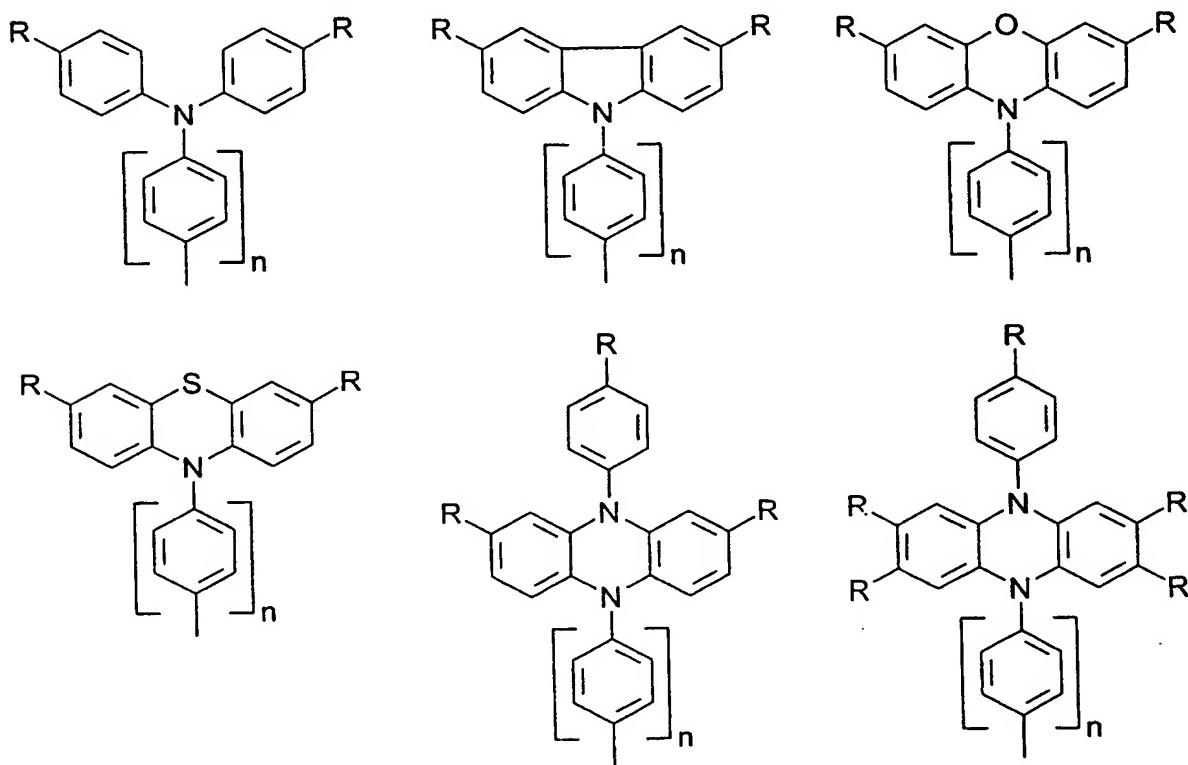
H, COOR,  $CH_2OR$ ,

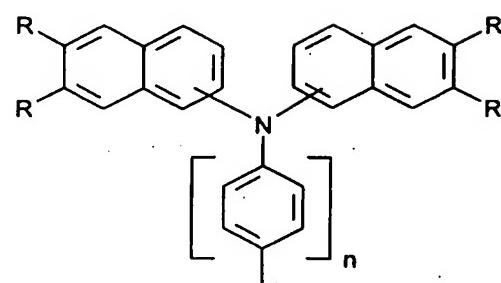
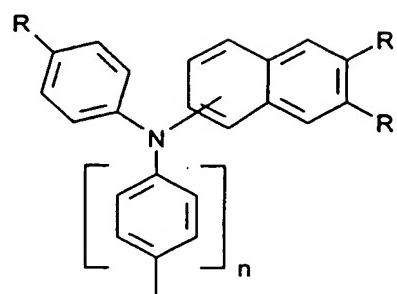
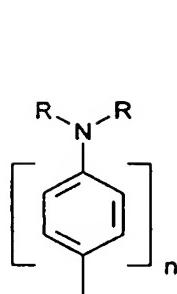
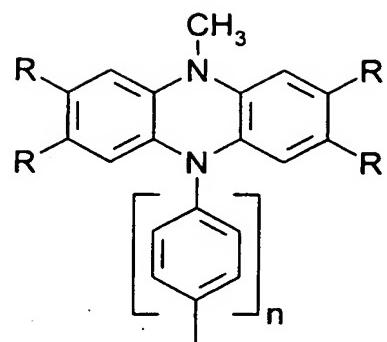
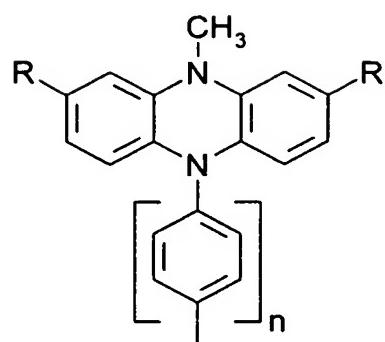
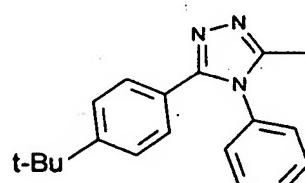
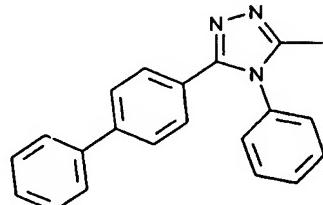
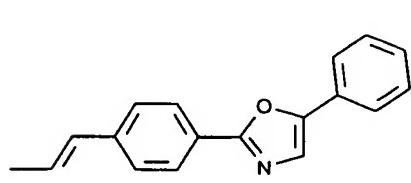
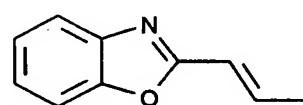
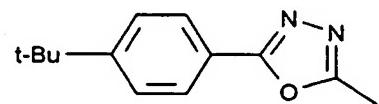
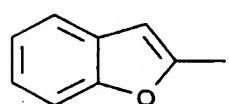
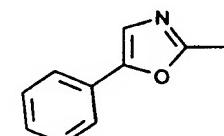
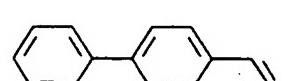
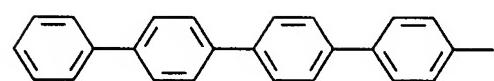
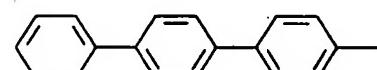
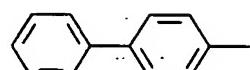
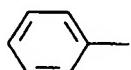


52

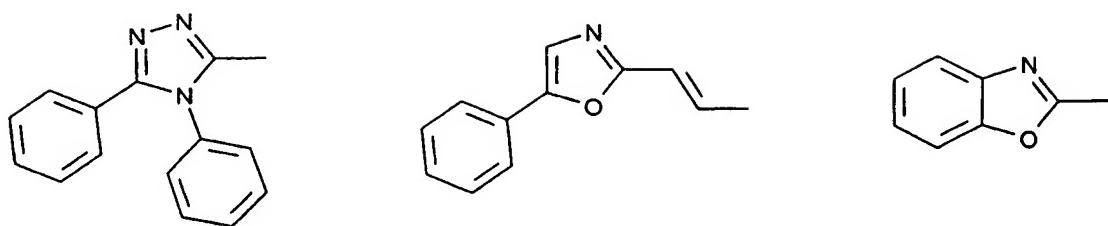


und Q, P<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden aus der Gruppe



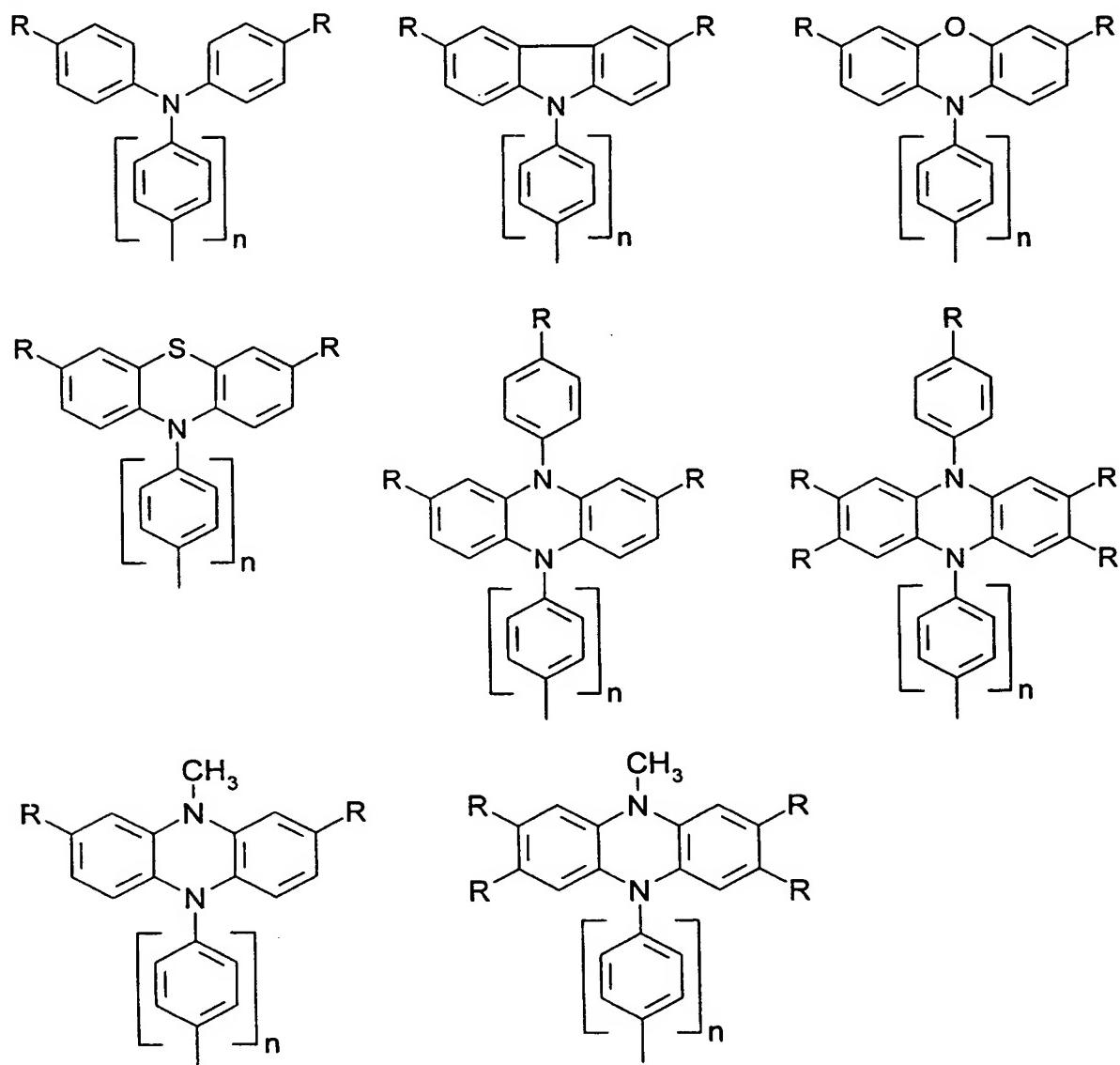
H, COOR, CH<sub>2</sub>OR,

54

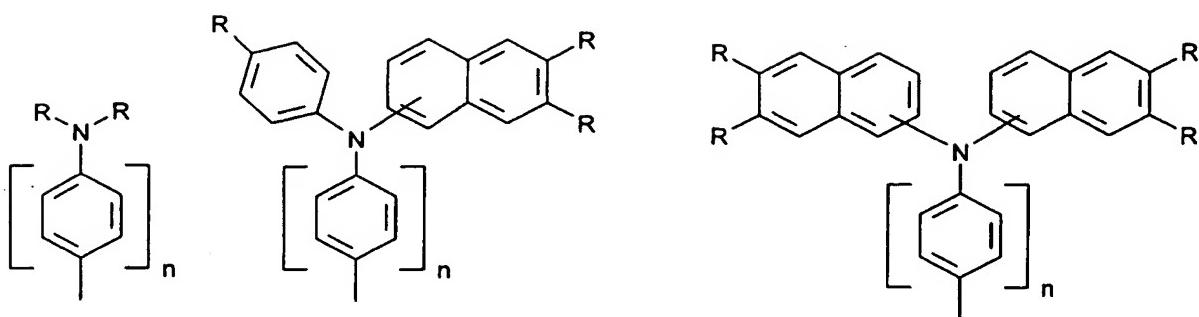


wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben,

IVc)  $K^1 = M$  und ist aus der Gruppe

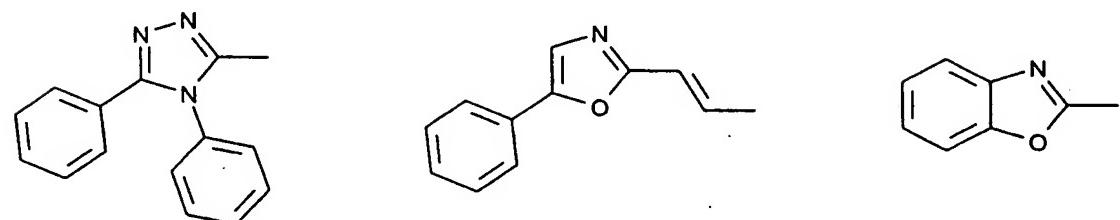
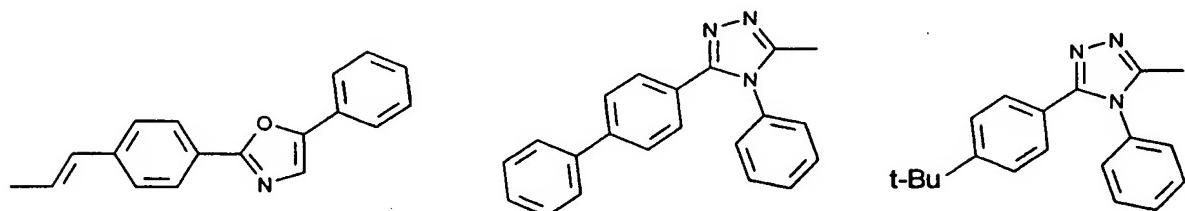
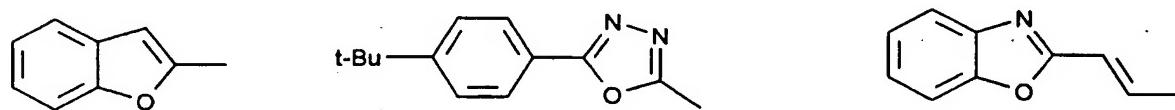
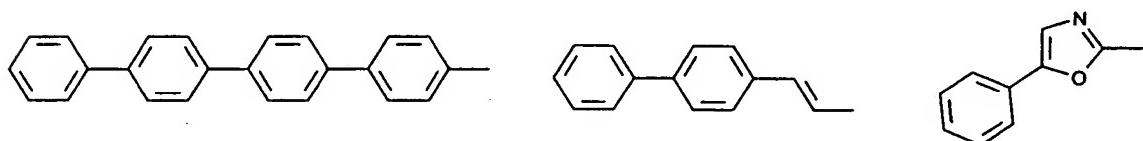
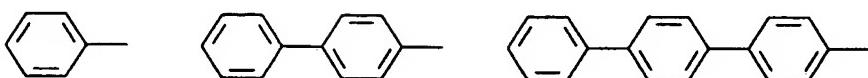


55



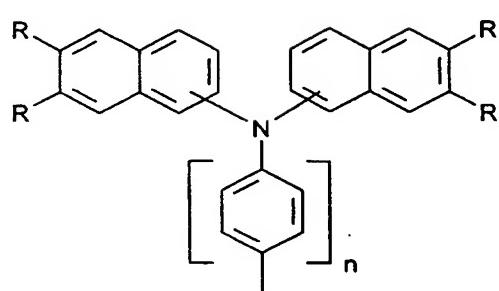
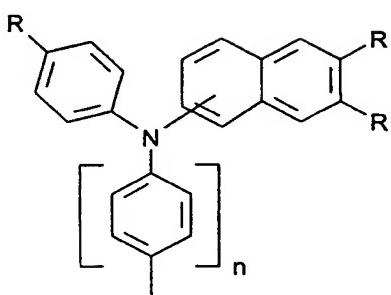
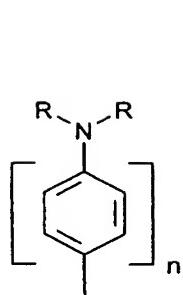
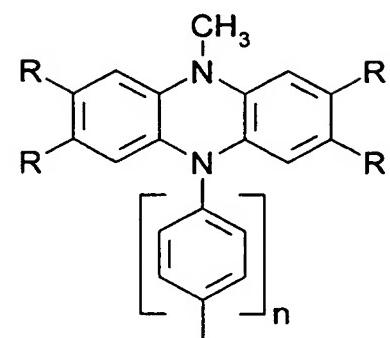
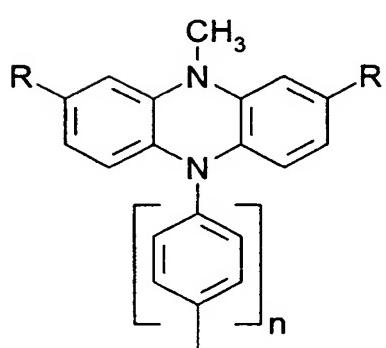
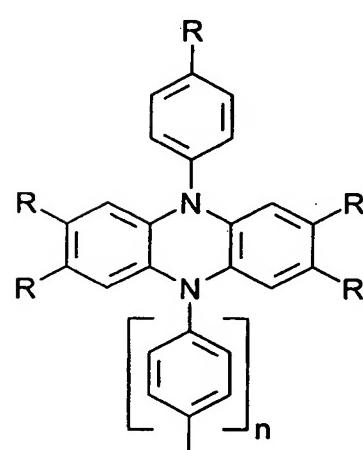
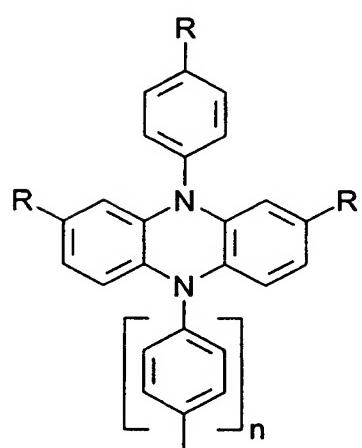
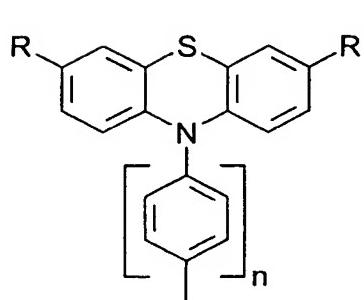
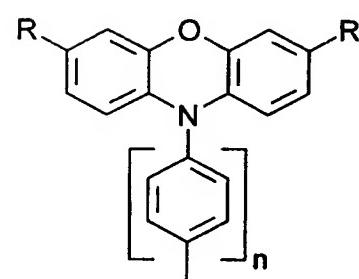
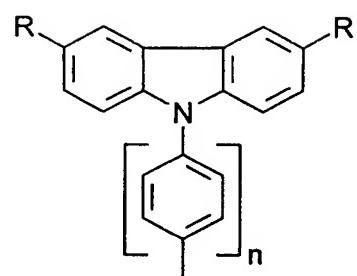
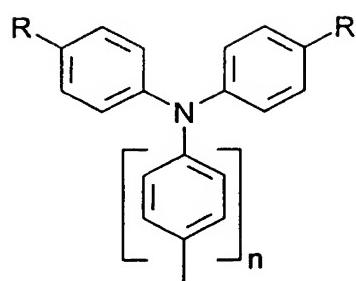
und M = N<sup>1</sup> ist und aus der Gruppe

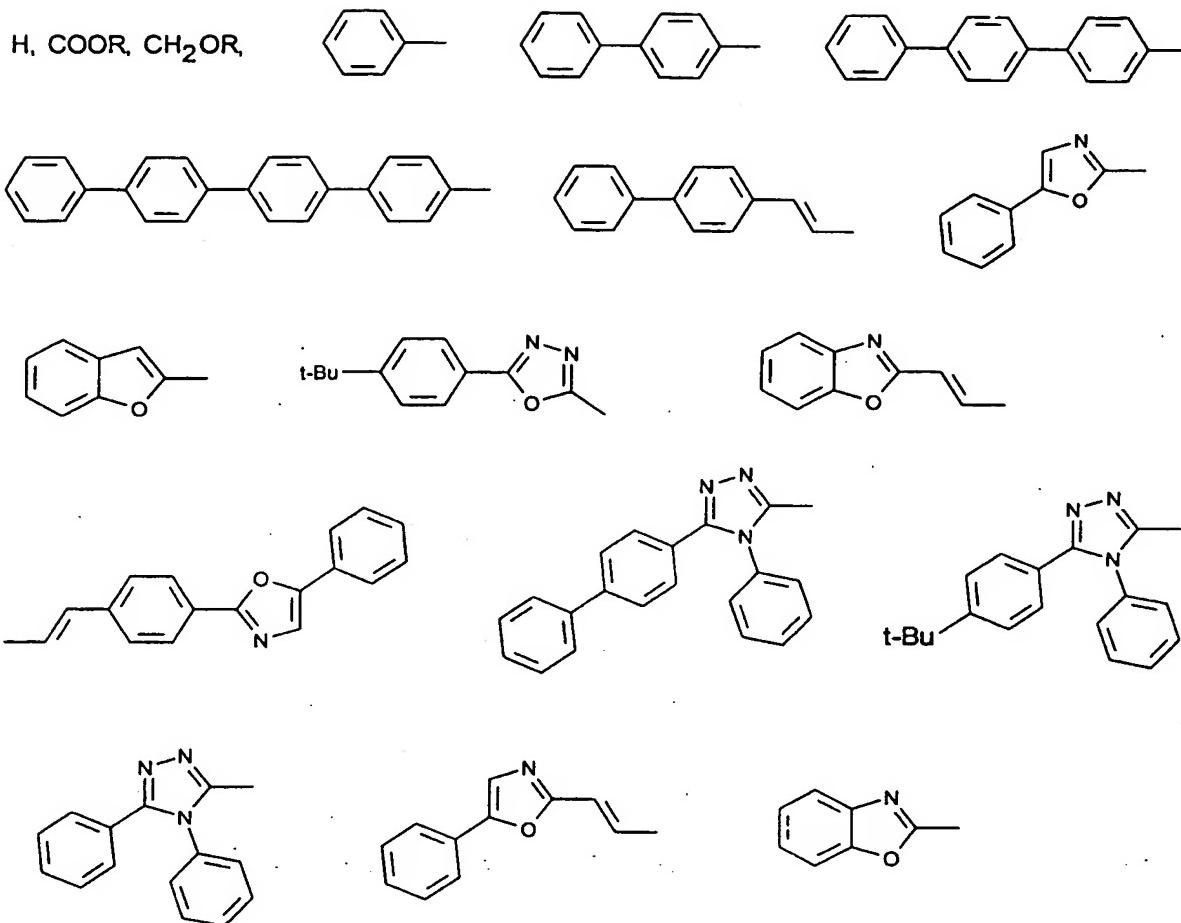
H, COOR, CH<sub>2</sub>OR,



und Q, P<sup>1</sup> sind gleich oder verschieden aus der Gruppe

56

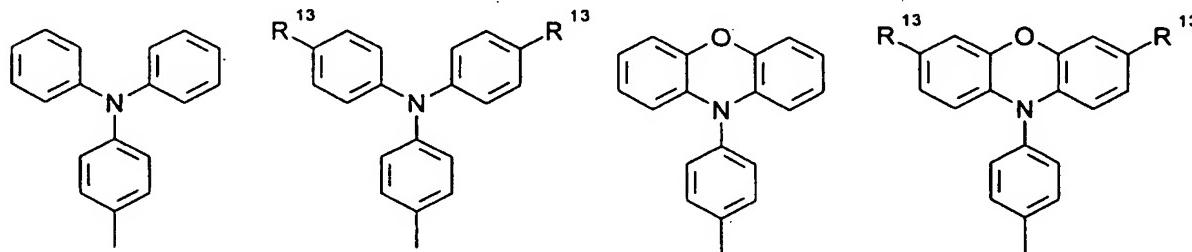




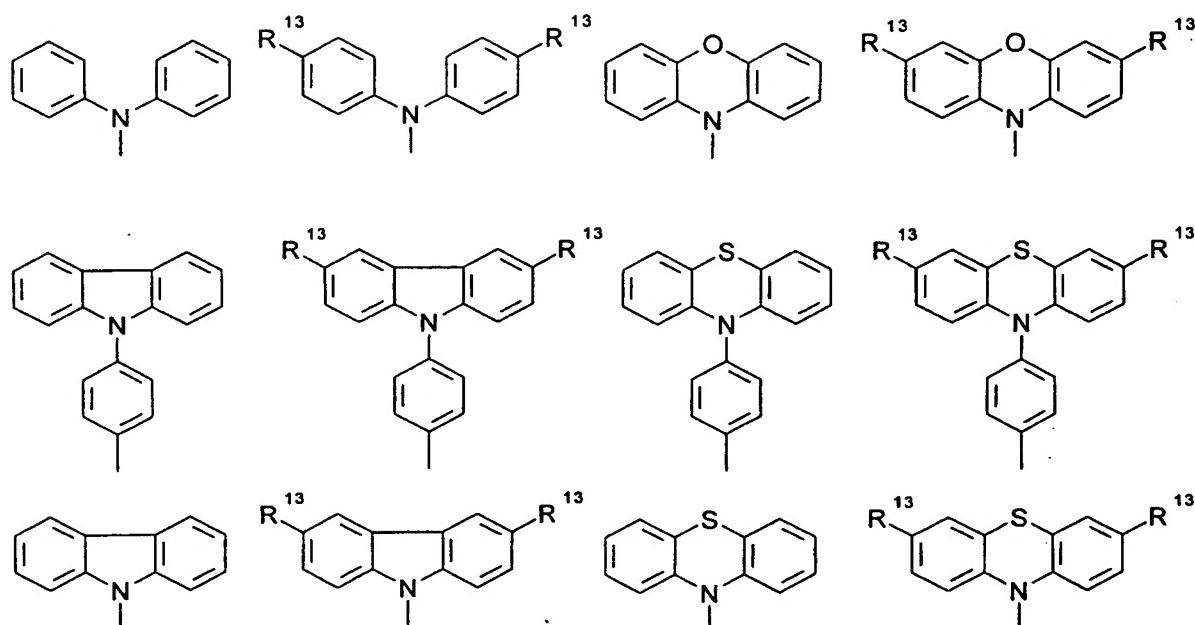
wobei die Symbole und Indizes die oben angegebenen Bedeutungen haben.

7. Zelle gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Symbole in der Formel (IV) folgende Bedeutungen haben:

IVaa) K<sup>1</sup> = L = M = N<sup>1</sup> und ist aus der Gruppe:

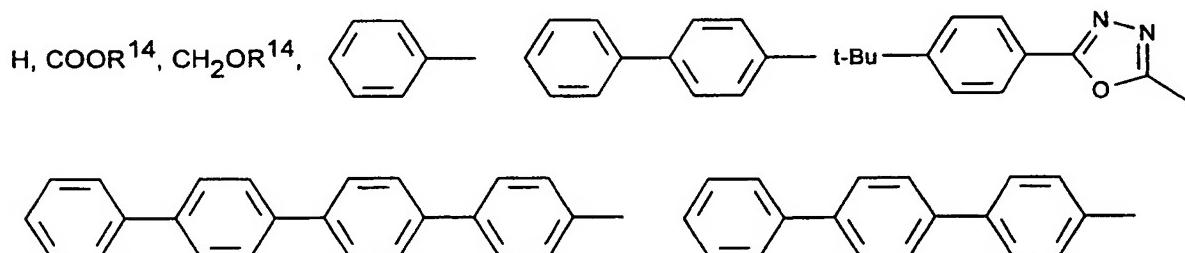


58



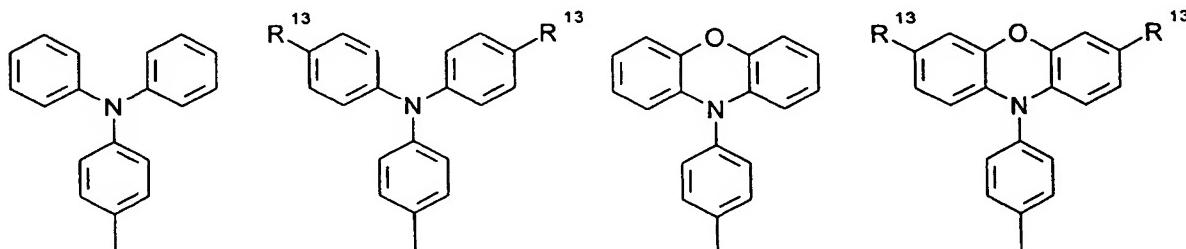
wobei R<sup>13</sup> -O-CH<sub>3</sub>, -O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -S-CH<sub>3</sub>, -S-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, vorzugsweise -O-CH<sub>3</sub>, -S-CH<sub>3</sub>, besonders bevorzugt -O-CH<sub>3</sub>, bedeutet;

und Q = P<sup>1</sup> und ist aus der Gruppe

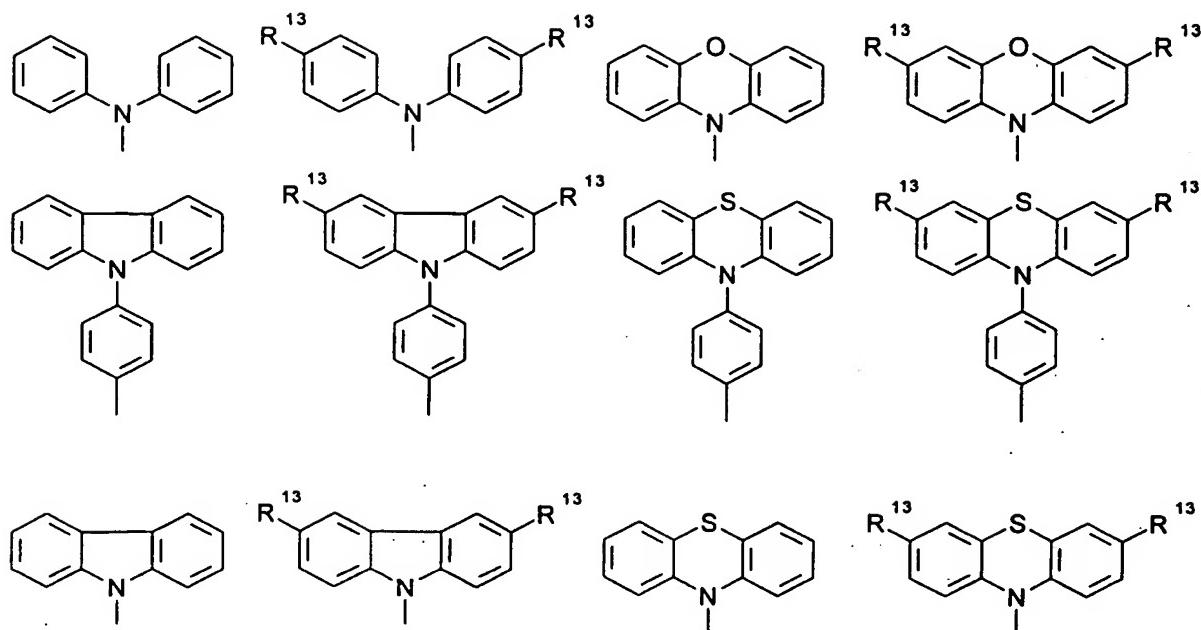


wobei R<sup>14</sup> eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen ist;

IV.ba) K<sup>1</sup> = L = M = N<sup>1</sup> = Q = P<sup>1</sup> und ist aus der Gruppe

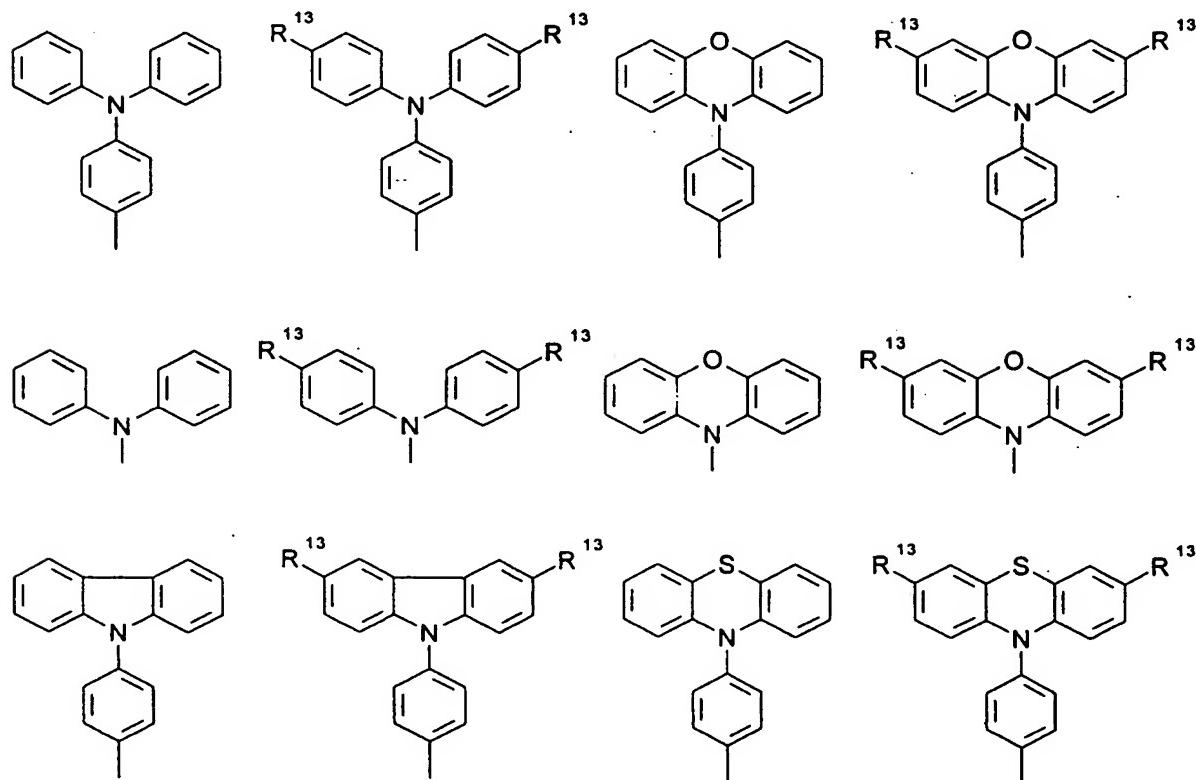


59

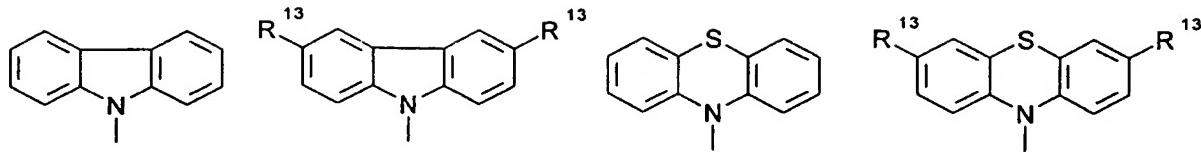


wobei  $R^{13}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat;

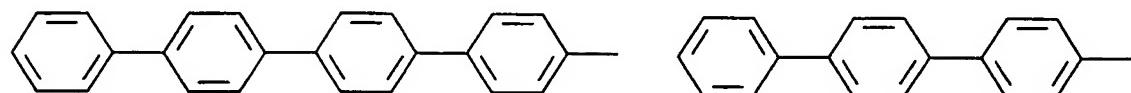
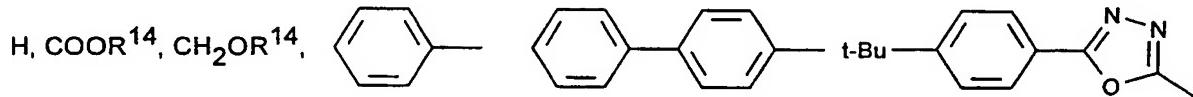
IV.ca)  $K^1 = L = M = N^1$  und ist aus der Gruppe



60



und Q = H und P¹ ist aus der Gruppe



wobei R¹³, R¹⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

8. Zelle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das anodische Grenzpotential der Elektrolytflüssigkeit gleich oder über 2,5 V liegt.

9. Zelle gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytflüssigkeit eine Verbindung aus der Gruppe Acetonitril, Glutarodinitril, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Chlorbenzol und 3-Methyl-2-oxazolidinon enthält.

10. Zelle gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein Leitsalz enthält.

11. Zelle gemäß einem oder mehreren der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine lichtabsorbierende Schicht, die ein Halbleitermaterial mit einer Bandlücke von mindestens 3 eV enthält, aufweist.

12. Photovoltaische Zelle gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Halbleitermaterial ein Metalloxid ist.

13. Photovoltaische Zelle nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiteroberfläche einen Rauigkeitsfaktor von > 20 aufweist.

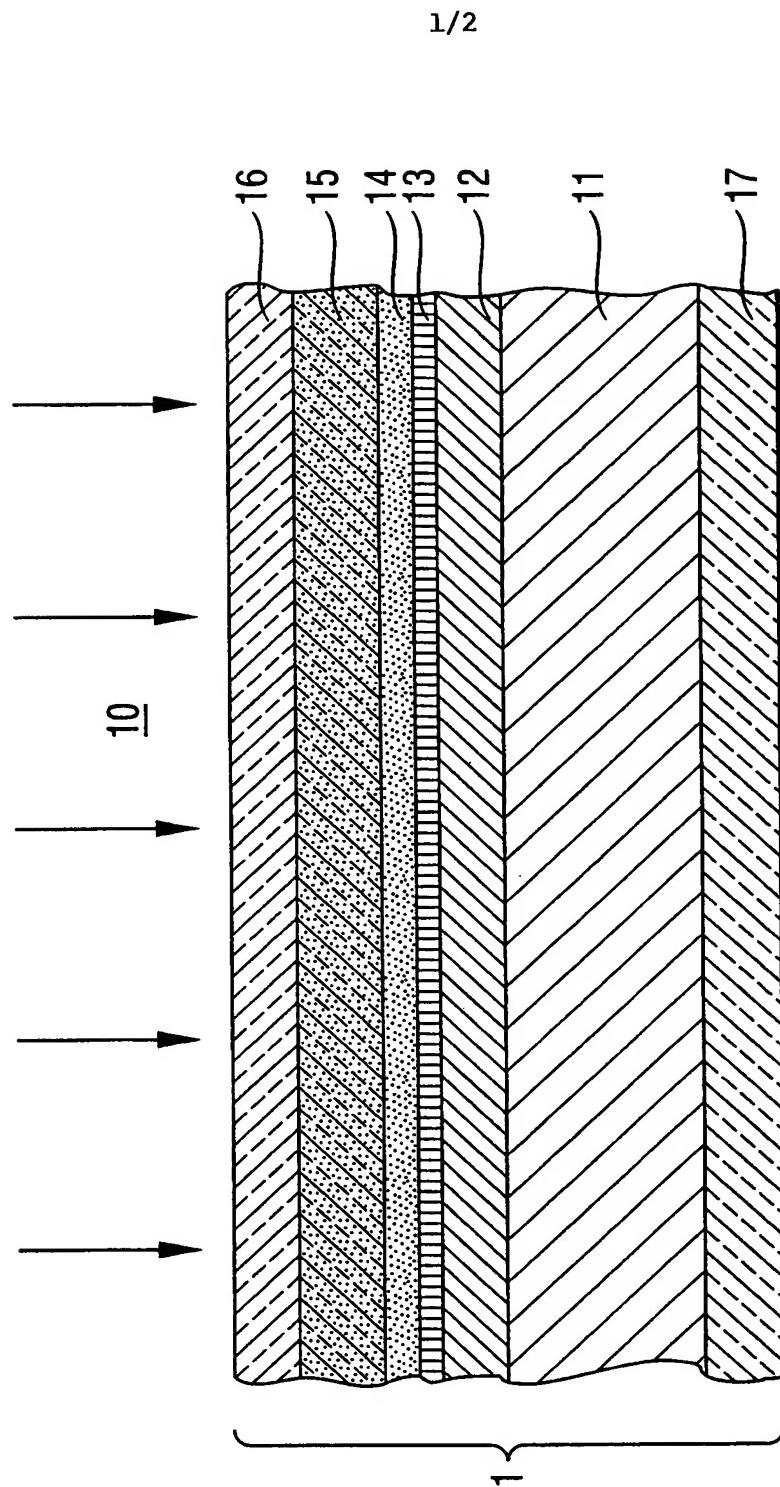
14. Photovoltaische Zelle nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine lichtabsorbierende Schicht mit einem Farbstoff als Sensibilisator enthält.

15. Verfahren zur Herstellung einer photovoltaischen Zelle nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man auf einem leitfähigen festen Träger

- a) ein Halbleiterkolloid aufbringt,
- b) darauf gegebenenfalls einen Farbstoff aufbringt,
- c) darauf einen Elektrolyten, enthaltend eine Lochleiterverbindung, aufbringt, und
- d) darauf die Gegenelektrode und eine isolierende Schicht aufbringt.

16. Verwendung einer Lochleiterverbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als Redoxsystem in einer Elektrolytflüssigkeit.

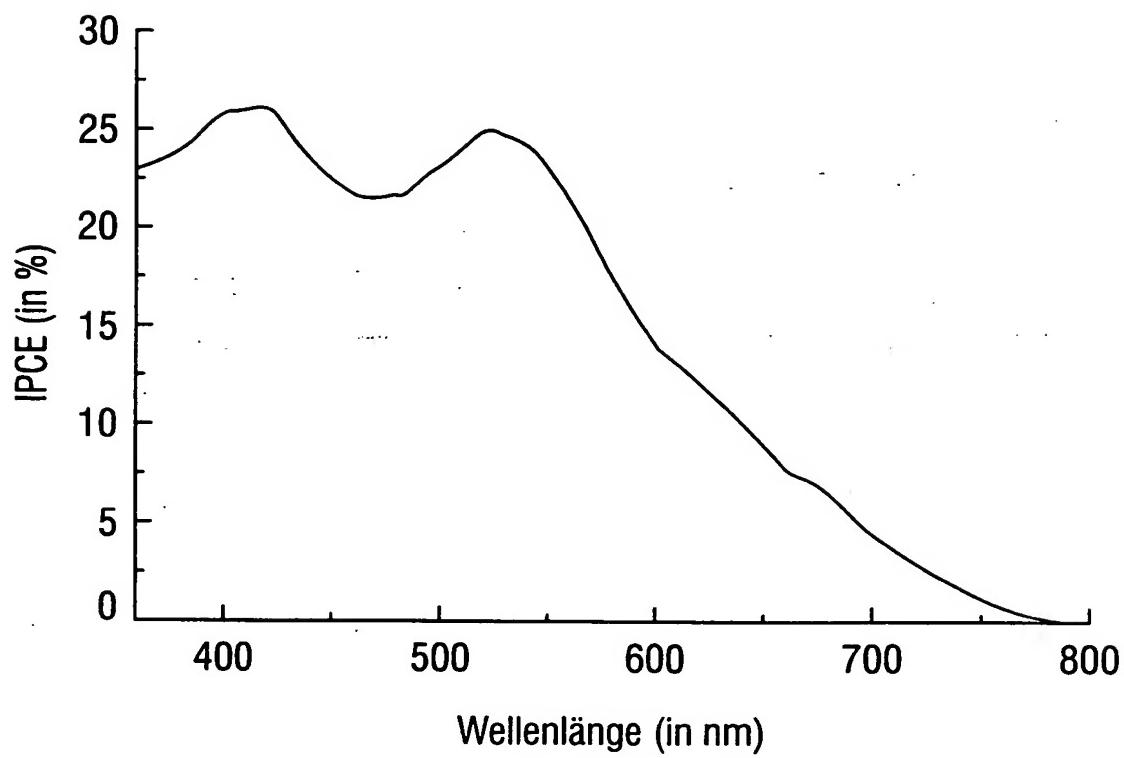
17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolytflüssigkeit in einer photovoltaischen Zelle verwendet wird.

***Fig. 1***

2/2

**Fig. 2**

IPCE Kurve für die in Beispiel 8 beschriebene Zelle



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No  
PCT/EP 98/01558

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01G9/20

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 333 641 A (GEBRÜDER SULZER) 20 September 1989 cited in the application see column 1, line 22 - line 26 see column 2, line 7 - line 11 see column 3, line 31 - line 39 see figure 1 ---	1,10-17
A	EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 * claims * ---	1-7
P,A	WO 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 see the whole document -----	1-7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 July 1998

Date of mailing of the international search report

04/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goossens, A

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No

PCT/EP 98/01558

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 333641	A	20-09-1989	CH 674596 A DE 58909466 D JP 1220380 A JP 2664194 B US 4927721 A US 5084365 A	15-06-1990 23-11-1995 04-09-1989 15-10-1997 22-05-1990 28-01-1992
EP 0676461	A	11-10-1995	DE 4411969 A DE 4442063 A DE 4446818 A CN 1112951 A JP 7278537 A	19-10-1995 30-05-1996 04-07-1996 06-12-1995 24-10-1995
WO 9710617	A	20-03-1997	DE 19533850 A AU 6988596 A EP 0850492 A	27-03-1997 01-04-1997 01-07-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 98/01558

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01G9/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 6 H01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 333 641 A (GEBRÜDER SULZER) 20. September 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 22 - Zeile 26 siehe Spalte 2, Zeile 7 - Zeile 11 siehe Spalte 3, Zeile 31 - Zeile 39 siehe Abbildung 1 ---	1, 10-17
A	EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11. Oktober 1995 * Ansprüche * ---	1-7
P, A	WO 97 10617 A (HOECHST AG) 20. März 1997 siehe das ganze Dokument -----	1-7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28. Juli 1998

04/08/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goossens, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01558

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 333641	A	20-09-1989		CH 674596 A DE 58909466 D JP 1220380 A JP 2664194 B US 4927721 A US 5084365 A		15-06-1990 23-11-1995 04-09-1989 15-10-1997 22-05-1990 28-01-1992
EP 0676461	A	11-10-1995		DE 4411969 A DE 4442063 A DE 4446818 A CN 1112951 A JP 7278537 A		19-10-1995 30-05-1996 04-07-1996 06-12-1995 24-10-1995
WO 9710617	A	20-03-1997		DE 19533850 A AU 6988596 A EP 0850492 A		27-03-1997 01-04-1997 01-07-1998

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**